

---

# **Herstellungsprozeß und Mikrostruktur von aktivierten Nickelkatalysatoren**

Vom Fachbereich Material– und Geowissenschaften  
der Technischen Universität Darmstadt

zur  
Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs

genehmigte Dissertation

eingereicht von

**Dipl.-Ing. Sonja Knies**

aus Jugenheim

Hauptberichterstatter: Prof. Dr. H.E. Exner  
Mitberichterstatter: Prof. Dr. H. Fueß  
Tag der Einreichung: 21.12.2000  
Tag der mündlichen Prüfung: 22.02.2001

Darmstadt 2001

D 17

---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Literaturübersicht</b>	<b>2</b>
2.1 Herstellung und Struktur von Aktivierten Nickelkatalysatoren	2
2.2 Einfluß der Präparationsbedingungen auf die Katalysatoreigenschaften	9
2.3 Effekt von Zusätzen (Promotoren) auf die Katalysatoreigenschaften	11
2.3.1 Chrom	11
2.3.2 Molybdän	12
2.3.3 Kupfer	13
2.3.4 Eisen und Kobalt	14
2.4 Kinetik der Laugung	15
2.5 Strukturänderungen während des Laugens	17
2.6 Bewertung und offene Fragen	19
<b>3. Experimentelle Durchführung</b>	<b>20</b>
3.1 Ausgangslegierungen und deren Präparation	20
3.2 Laugungsversuche	21
3.3 Mikroskopie	23
3.4 Röntgenbeugung und Rietveldmethode	24
3.5 Aktivitätsmessungen	25
3.6 Titrimetrische Analyse der Aluminatlauge	26
3.7 Optische Emissionsspektroskopie	27
3.8 Messung der inneren Oberfläche	27

---

<b>4. Ergebnisse</b>	<b>29</b>
4.1 Phasenbildung und Mikrostruktur der Ausgangslegierungen	29
4.2 Laugungsverhalten einphasiger Legierungen	35
4.3 Laugungsverhalten mehrphasiger Legierungen	40
4.4 Struktur und Morphologieänderung während des Laugens	57
<b>5. Diskussion</b>	<b>64</b>
5.1 Modell des Laugungsmechanismus	64
5.2 Einfluß der Ausgangslegierungen	70
5.3 Schlußfolgerungen	74
<b>6. Zusammenfassung</b>	<b>76</b>
<b>7. Literaturverzeichnis</b>	<b>79</b>
<b>8. Anhang</b>	<b>91</b>

---

---

## 1. Einleitung

Katalysatoren beschleunigen chemische Reaktionen und steigern vielfach deren Selektivität, d.h. sie verringern die Menge an unerwünschten Nebenprodukten bei höheren Umsatzraten. Nickel eignet sich besonders gut als Katalysator für Hydrierungsreaktionen. Um eine möglichst große Oberfläche zu erhalten, muß das Nickel in feinverteilter Form vorliegen. Die hohe Dispersion des Nickels kann durch verschiedene Herstellungsprozesse erreicht werden: Zum einen wird Nickel durch Ausfällen aus einer Nickelsalzlösung auf einem mineralischen Trägermaterial abgeschieden. Ein anderer Weg ist die Herstellung von sogenanntem Raney-Nickel durch Herauslaugen eines unedleren Metalls aus einer Nickellegierung. Als Ausgangslegierungen werden dafür hauptsächlich Nickel-Aluminiumlegierungen benutzt. Etwa 3000 t Raney-Nickel werden weltweit für die verschiedensten Hydrierungsreaktionen eingesetzt. Im Vordergrund steht die Katalyse zur Herstellung von Sorbitol, Aminen und Alkoholen.

Die Weiterentwicklung von Raney-Nickel seit seiner Entdeckung im Jahre 1925 erfolgte im wesentlichen auf empirischem Wege. Für eine weitere gezielte Verbesserung ist es nicht nur sinnvoll, sondern auch notwendig, die während der Herstellung des Materials ablaufenden Prozesse im Detail zu verstehen. Bisher ist noch unklar, wie sich während des Laugungsprozesses die Nickelstruktur aus der Ausgangslegierung bildet. Auch das Vorkommen des im Raney-Nickel vorhandenen Restaluminiums wird kontrovers diskutiert. Über den Einfluß der Zusammensetzung und der Herstellungsweise der Ausgangslegierungen ist nur wenig bekannt.

In der vorliegenden Arbeit wird Raney-Nickel aus verschiedenen Ausgangslegierungen hergestellt. Die während des Laugungsprozesses ablaufenden mikrostrukturellen Veränderungen und das resultierende Katalysatormaterial werden untersucht. Ziel der Arbeit ist es, die Prozesse, die bei der Herstellung von Raney-Nickel ablaufen, zu verstehen, den Einfluß der Ausgangslegierung auf die Katalysatoreigenschaften zu klären und mit diesen Grundlagen zur technischen Optimierung von Nickelkatalysatoren und zu deren Qualitätssicherung beizutragen.

---

## 2. Literaturübersicht

*Aufgrund ihrer intensiven Anwendung sind aktivierte Metallkatalysatoren, nach ihrem Erfinder Murray Raney auch Raney-Katalysatoren genannt, bereits vielfach untersucht worden. Raney-Nickel wird insbesondere als Katalysator für Hydrierungen von ungesättigten organischen Verbindungen verwendet. Es zeigt je nach Reaktion unterschiedliche Eigenschaften, so wird in einigen Fällen die Umsatzmenge, in anderen Fällen die Selektivität der zu katalysierenden Reaktion erhöht. In der nachfolgenden Literaturübersicht wird ein Überblick über den Stand der Forschung zum Thema Raney-Nickel gegeben. Es schließt sich eine Bewertung des Kenntnisstandes an. Offene Fragen werden aufgezeigt.*

### 2.1. Herstellung und Struktur von aktivierten Nickelkatalysatoren

Raney (1925) beschreibt in seinem Patent ein Verfahren zur Herstellung von porösem Nickel durch Herauslösen von Silizium aus Nickel-Siliziumlegierungen mittels Natronlauge. Das verbleibende Nickel eignet sich als Katalysator für Hydrierungen. Später zeigt Raney, daß das Laugen von Nickel-Aluminiumlegierungen für die Herstellung der Nickelkatalysatoren noch besser geeignet ist (Raney, 1927). Im darauffolgenden Zeitraum wurde nur relativ wenig über Raney-Nickel publiziert. Eine erste Übersicht über die vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten von Raney-Nickel gibt Schröter (1941). Erst in den 60er Jahren begann die systematische Erforschung dieses Materials.

Raney (1940) berichtet, daß aluminiumreiche Ausgangslegierungen mit einer Zusammensetzung im Bereich zwischen 50 und 70 Gew.% Aluminium (Rest Nickel) geeignetes Laugungsverhalten zur Herstellung von Raney-Nickel besitzen. Nach Bradley und Taylor (1937a) bestehen diese Legierungen je nach Zusammensetzung und Abkühlungsbedingungen aus Al-NiAl<sub>3</sub>-Eutektikum und den Phasen NiAl<sub>3</sub> und Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>. Schnell abgeschreckte Legierungen zeigen eine feindendritische Mikrostruktur und enthalten NiAl (Hamar-Thibault et al., 1991a). Gwyer (1908) berichtet von der Existenz einer Ni<sub>2</sub>Al-Phase im genannten Zusammensetzungsbereich. Alexander und Vaughan (1937) identifizieren diese Phase später jedoch als Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>, was in dem heute gültigen Phasendiagramm (Massalski, 1996) bestätigt ist. Reynaud (1976) findet in einer Nickel-Aluminiumlegierung mit der Zusammensetzung Ni<sub>63</sub>/Al<sub>37</sub> Gew.%, die nach dem Schmelzen bei 1150°C homogenisiert und in Wasser abgeschreckt wurde, eine Ni<sub>2</sub>Al-

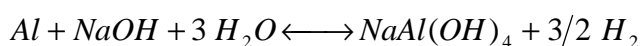
Überstruktur. Diese ist jedoch nicht in das Phasendiagramm aufgenommen worden. Die kristallographischen Daten der für das System Ni-Al vom International Centre for Diffraction Data (ICDD) dokumentierten Phasen sind in Tabelle 2.1 zusammengestellt.

Oberflächenuntersuchungen an den intermetallischen Nickel-Aluminiumphasen der Ausgangslegierung zeigen, daß sich Aluminium an der Oberfläche der Legierung anreichert und dort zum Teil oxidiert. Sowohl die Menge an segregiertem Aluminium als auch die Oxiddicke nehmen mit zunehmendem Aluminiumgehalt der Phasen zu (Klein und Hercules, 1981).

Phase	Raumgruppe	Gitterkonstante [nm]			Quelle
Al	Fm $\bar{3}$ m	0.4049			ICDD Nr. 4-787
Al <sub>3</sub> Ni	Pbnm	0.4812	0.6661	0.7366	Bradley und Taylor (1937b)
Al <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub>	P $\bar{3}$ m1	0.4026		0.490	Bradley und Taylor (1937a)
AlNi	Pm $\bar{3}$ m	0.2886			Becker und Ebert (1923)
Ni <sub>5</sub> Al <sub>3</sub>	Cmmm	0.7475	6.727	3.732	Khadkikar und Vedula (1987)
Ni <sub>3</sub> Al	Pm $\bar{3}$ m	0.3561			Wilde und Grant (1957)
Ni	Fm $\bar{3}$ m	0.352			ICDD Nr. 4-850
Ni <sub>3</sub> Al <sub>4</sub>	Ia3d	1.1408			Ellner et al. (1989)

Tabelle 2.1: Phasen des Systems Nickel-Aluminium

Zur Herstellung von Raney-Nickel wird die Nickel-Aluminium-Ausgangslegierung in heißer Natronlauge gekocht. Dabei geht das Aluminium als Aluminat in Lösung:



Es wird mit einem Überschuß an Lauge gearbeitet, da das Aluminat die Tendenz hat, bei abnehmendem pH-Wert als Aluminiumoxid in Form von Hydragillit (Csüros et al., 1966)

bzw. Bayerit (Hollemann und Wiberg, 1985; Nishimura et al., 1985; Robertson et al., 1972) auszufallen.

Die Reaktivität der einzelnen Nickel-Aluminiumphasen gegenüber der Natronlauge steigt mit zunehmendem Aluminiumgehalt (Freel et al., 1970a). Das zu 95 Gew.% aus Aluminium bestehende Al-NiAl<sub>3</sub>-Eutektikum reagiert sofort mit der Lauge. Es wird aus der Legierung herausgelöst und hinterläßt Lücken. NiAl<sub>3</sub> ist ebenfalls sehr reaktiv, es reagiert mit der Lauge spontan, während Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> erst nach einiger Zeit angegriffen wird. Die nickelreicheren Phasen NiAl und Ni<sub>3</sub>Al eignen sich nicht zur Herstellung von Raney-Nickel (Stempel, 1966; Sassoulas und Trambouze, 1964). Sie reagieren kaum mit der Lauge, nur an der Oberfläche wird das Aluminium geringfügig oxidiert (Klein und Hercules, 1981). Rausch (1993) führt die unterschiedliche Reaktivität der einzelnen Phasen auf deren freie Bildungsenthalpie und ihr Passivierungsverhalten zurück.

Während der Laugung entsteht ein hochdisperses, schwammartiges Nickel, das noch Restaluminium enthält. Raney-Nickel ist in hohem Maße pyrophor. Wird es mit Luft in Berührung gebracht, oxidiert es zu Nickeloxid (NiO) (Delannay et al. 1982; Yamaguchi et al., 1959). Es wird daher unter Wasser bzw. Ethanol gelagert. Makroskopisch bleibt die Form der Partikel der Ausgangslegierung während des Laugens erhalten (Colin et al, 1992; Brooks et al., 1982a). Es entstehen Risse in den Teilchen, die durch Schrumpfen des Materials während des Laugens hervorgerufen werden (Freel et al., 1970a).

Das Nickel besitzt eine kubisch-flächenzentrierte Struktur. Die Gitterkonstante beträgt 0,353 nm, sie variiert je nach Autor in der dritten Nachkommastelle. Die Kristallitgröße liegt im Bereich von 5-20 nm. XPS-Untersuchungen zeigen, daß das Nickel als metallisches Nickel vorliegt (Klein und Hercules, 1981; Delannay et al. 1982; Birkenstock et al., 1985). Das Kristallgitter des Raney-Nickels ist stark verzerrt (Knappworst und Mader, 1965). EXAFS-Messungen von Nakabayashi et al. (1995) und Frenzel et al. (1997) ergeben, daß Nickel im Raney-Nickel eine Koordinationszahl von sechs hat. Im geordneten Zustand hat das Nickel eine Koordinationszahl von zwölf. Die niedrige Koordinationszahl ist typisch für hochdisperse Katalysatoren und deutet darauf hin, daß die Nickelatome überwiegend Positionen auf der Oberfläche einnehmen (Via und Sinfelt, 1979). Nach Hofer und Hintermann (1964) hat Raney-Nickel eine Defektdichte von bis zu 4 %. Die aufgrund von Gitterspannungen im Raney-Nickel gespeicherte Energie berechnen die Autoren zu etwa 13 J/g. Dieser Wert ist im Vergleich zu stark verformten Nickel (2 J/g) sehr hoch.

Der bei der Reaktion vom Aluminium mit Natronlauge entstehende Wasserstoff wird zum Teil im Nickel gespeichert. Die Menge an gespeichertem Wasserstoff ist von der Vorbehandlung des Katalysators abhängig (Paduykova et al, 1984). Der Wasserstoff ist zum Teil an der Oberfläche adsorbiert und liegt zum Teil im Nickelgitter gelöst vor (Shilstein et al, 1981; Heiszman et al., 1975d, 1975b; Tungler et al, 1976a; Nicolau und Anderson, 1981). Kokes und Emmett (1959) nehmen an, daß der im Nickelgitter vorhandene Wasserstoff auf Substitutionsgitterplätzen des Nickels vorliegt, während andere Autoren von der Belegung interstitieller Gitterplätze ausgehen. Fouilloux et al. (1972) berichten von der Bildung von Nickelhydrid (NiH) an der Oberfläche. Martin und Fouilloux (1975) zeigen, daß jeweils ein adsorbiertes H<sub>2</sub>-Molekül an zwei Nickelatome gebunden ist. Auch Nicol (1992) beschreibt, daß Wasserstoff in Raney-Nickel mehrfach gebunden ist. Stockmeyer et al. (1975) und Renouprez et al. (1977) beobachten für den an der Oberfläche adsorbierten Wasserstoff sowohl eine einfach an das Nickelatom gebundene lineare Form als auch eine mehrfach gebundene Form. Ermolaev et al. (1988) beobachten zu Beginn der Laugung die Bildung von metastabilem Nickelhydrid NiH<sub>x</sub>, das im fertigen Katalysator aber nicht mehr existiert.

Hochard et al. (1995b) berichten, daß reversibel vorhandener Wasserstoff für die katalytische Aktivität zuständig ist. Heiszman et al. (1978) präzisieren diese Aussage. Diesen Autoren zufolge ist der im Nickel gelöst vorliegende Wasserstoff für die Katalyse maßgeblich. Diese Meinung wird von Johnson et al. (1992) geteilt. Choudhary und Chaudhari (1983b) dagegen vermuten, daß die Aktivität stark mit dem irreversibel adsorbiertem Wasserstoff korreliert ist.

Wird das Raney-Nickel erhitzt und der Wasserstoff weitgehend desorbiert, sinkt die Aktivität des Katalysators bis auf Null ab (Tungler et al. 1976b). Versuche zur Readsorption von Wasserstoff nach vorheriger Desorption des gespeicherten Wasserstoffs zeigen, daß nur noch etwa zehn Prozent der ursprünglichen Menge wieder aufgenommen werden (Tungler et al., 1980).

Restaluminium, das im Nickelgitter gelöst vorliegt, kann zur Aufweitung des fcc-Gitters beitragen. Dem Phasendiagramm zufolge sind bis zu 7 At.% (4 Gew.%) Aluminium im fcc-Nickelgitter löslich. Nach Taylor und Floyd (1952) entspricht dieser Konzentration eine Gitterkonstante des Nickelmischkristalls von 0,353 nm. Der Gehalt an Restaluminium im Raney-Nickel hängt nach Hamar-Thibault et al. (1991a) von der Ausgangslegierung ab. Je höher der Anteil an Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> in der Legierung, um so mehr Restaluminium bleibt infolge



der schlechteren Laugbarkeit dieser Phase im Nickelkatalysator zurück. So enthalten Nickelkatalysatoren aus  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  bis zu 23 At.% Restaluminium, während solche aus  $\text{NiAl}_3$  nur 5 At.% Restaluminium enthalten (Freel et al., 1970a; Hamar-Thibault et al., 1991a). Nach Okamoto et al. (1980) ist die Konzentration des Restaluminiums dagegen nur bei unvollständiger Laugung von der Ausgangslegierung abhängig. Nach Oberflächenanalysen von Bayer et al. (1982), Hochard-Poncet et al. (1995a) und Fouilloux (1983) liegt das Restaluminium zum Teil in metallischer Form und zum Teil in oxidiert Form vor.

Delannay et al. (1982) führen XPS-Untersuchungen an Raney-Nickel aus den intermetallischen Phasen  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  und  $\text{NiAl}_3$  sowie aus einer Legierung, die beide Phasen enthält, durch. Restaluminium wird ausschließlich in metallischer Form gefunden. Nach Birkenstock et al. (1985) liegt Aluminiumoxid nur an der Katalysatoroberfläche vor. Die Autoren nehmen an, daß das metallische Aluminium im Kristallgitter des Nickels gelöst ist, sie schließen die Möglichkeit einer ungelauten aluminiumreichen Phase im Kern des Katalysators aber nicht aus. Fouilloux (1983) beschreibt, daß das Restaluminium für eine Erhöhung der Hydrierungsaktivität verantwortlich ist. Er nimmt an, daß das Aluminium die Textur und die spezifische Oberfläche des Nickels stabilisiert. Die Aktivität steigt somit mit der Aluminiumkonzentration. An Korngrenzen lokalisiertes Aluminium verhindere außerdem das Sintern der Nickelpartikel während des Laugens. Candy et al. (1979) zufolge stabilisiert das Restaluminium die Struktur des Nickelkatalysators. Biernacki et al. (1985) schreiben davon, daß Aluminium in Form von Bayerit zu einer Stabilisierung der Struktur des Raney-Nickels während des Sinterns bei höheren Temperaturen beiträgt. Pearce und Lewis (1972) vermuten, daß das Restaluminium für die hohe Defektdichte im Raney-Nickel verantwortlich ist.

Verschiedene Arbeiten beschäftigen sich mit der Oberfläche und der Porenstruktur von Raney-Nickel: Schmidt (1994) gibt einen Überblick über die Probleme verschiedener Methoden zur Oberflächenbestimmung für Raney-Nickel und stellt gleichzeitig eine optimierte Methode zur Chemisorption von Wasserstoff vor. Robertson und Anderson (1976) finden einen linearen Zusammenhang zwischen der Oberfläche und der Kristallitgröße, die aus der Reflexhalbwertsbreite bestimmt wurde. Je kleiner die Nickelkristallite sind, desto größer ist die Oberfläche. Die Autoren zeigen, daß bei niedrigerer Laugentemperatur kleinere Nickelkristallite entstehen. Die Kristallitgröße liegt zwischen 2 und 5 nm. Hofer und Hintermann (1964) beobachten einen linearen Zusammenhang zwischen der Teilchengröße und der Aktivität. Die von Robertson und

Anderson (1976) gemessene Gesamtoberfläche liegt zwischen 80-100 m<sup>2</sup>/g. Sie besteht nach Angaben der Autoren aus Nickel und Aluminiumtrihydrat in Form von Bayerit (Robertson et al., 1972). Durch Chemisorption von Kohlenmonoxid wird der Nickelanteil an der Gesamtoberfläche bestimmt (Freel et al., 1970b). Unter der Annahme, daß Kohlenmonoxid nicht an Aluminiumhydrat adsorbiert, ergibt sich, daß etwa 70 % der durch BET-Messungen ermittelten Oberfläche von metallischem Nickel stammt. Ähnliche Ergebnisse erhalten Fouilloux et al. (1972), die die Oberfläche und Poren von Nickelkatalysatoren aus einer Ausgangslegierung mit 46 Gew.% Nickel untersuchen. Es werden Oberflächen in der Größe von 80 m<sup>2</sup>/g gemessen, der mittlere Porendurchmesser liegt bei 0,3 nm. Marholova et al. (1982) finden bei elektrochemischen Messungen einen linearen Zusammenhang zwischen der Aktivität und der Katalysatoroberfläche. Nach Meinung der Autoren steigt die Aktivität mit zunehmender Oberfläche, da für die Katalyse mehr aktive Plätze zur Verfügung stehen.

Yasamura et al. (1964) beobachten, daß während des Erhitzens von Raney-Nickel ein Sintern der Nickelpartikel stattfindet. Dabei kommt es zu einer Vergrößerung der Teilchen und einem Ausheilen von Gitterfehlern. Findet das Sintern unter Sauerstoff oder Luft statt, wird das Nickel zu Nickeloxid oxidiert. Mikhailenko et al. (1993) zeigen, daß eine nachträgliche Behandlung von getempertem Raney-Nickel in Wasserstoffatmosphäre wieder zu aktivem Raney-Nickel führt.

Abweichend von den oben genannten Arbeiten, in denen die Ausgangslegierungen durch Schmelzverfahren hergestellt werden, verwenden Ivanov et al. (1988a, 1988b, 1988c, 1990, 1992, 1993), Fasman et al., (1991) und Mikhailenko et al. (1991a) mechanisch legierte Nickel-Aluminiumlegierungen als Ausgangslegierung. Das mechanische Legieren erweitert den Existenzbereich der NiAl-Phase, so daß selbst bei der Zusammensetzung Ni<sub>40</sub>/Al<sub>60</sub> At.%, die der Stöchiometrie von Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> entspricht, eine kubische CsCl-Struktur entsteht. Das Kristallgitter dieser metastabilen NiAl-Struktur ist stark gestört und wandelt sich durch Tempern bei Temperaturen um 400°C in Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> um.

Beim Laugen dieser mechanisch legierten Nickel-Aluminiumlegierung entsteht nach Angaben der Autoren neben fcc-Nickel kubisches Nickel mit CsCl-Struktur. Die Aluminiumkonzentration in der Probe beträgt 15 At.%. Beim Tempern wandelt das Nickel mit der CsCl-Struktur in fcc-Nickel um. Die Aktivität der Katalysatoren aus mechanisch hergestellten Legierungen ist nach Angaben der Autoren zwei bis dreimal höher als die von Katalysatoren aus schmelzmetallurgisch hergestellten Legierungen gleicher

Zusammensetzung. Katalysatoren aus der Legierung Ni<sub>35</sub>/Al<sub>65</sub> At.% zeigen von den Katalysatoren aus mechanisch legierten Nickel-Aluminiumlegierungen bei der untersuchten Hydrierung von Nitrobenzol die höchsten Aktivitäten. Diese Beobachtung wird von den Autoren auf die besondere Mikrostruktur zurückgeführt. Die Autoren zeigen außerdem, daß verbrauchte Nickel-Katalysatoren zur Herstellung neuer mechanisch legierter Legierungen rezykliert werden können. Es ist zu bemerken, daß die Autoren die gefundenen Ergebnisse sehr inkonsistent diskutieren. Die Struktur des Raney-Nickels wird zum Teil als CsCl-Struktur bezeichnet, zum Teil wird sie auch kubisch innenzentriert genannt. Beides kann aber auf Basis derselben Röntgendiffraktometriedaten nicht möglich sein, da die CsCl-Struktur gegenüber der kubisch innenzentrierten Struktur zusätzliche Reflexe besitzt.

Die Verwendung von Silicium, Magnesium oder Zink anstatt Aluminium in der Ausgangslegierung führt zu nicht-pyrophorem Raney-Nickel (Békássy et al., 1975 und 1976; Heiszman et al., 1975a und 1975c; Tungler et al. 1975). Diese Nickelkatalysatoren besitzen höhere Anteile an ungelaugter Ausgangsphase als pyrophore Nickelkatalysatoren aus Nickel-Aluminiumlegierungen. Sie weisen im allgemeinen kleinere Oberflächen auf und enthalten weniger adsorbierten Wasserstoff. Der adsorbierte Wasserstoff ist nur schwach gebunden und desorbiert bereits bei Raumtemperatur. Den Autoren zufolge ist der Anteil an metallischem Nickel niedriger, die Aktivität bei der Hydrierung von Nitrobenzol jedoch höher als von Raney-Nickel aus Nickel-Aluminiumlegierungen. Demnach ist die spezifische Aktivität bezogen auf das metallisch vorliegende Nickel höher.

Während der Anwendung nimmt die Aktivität des Raney-Nickels ab. Allgeyer (1981) sieht als Grund für die Deaktivierung eine Umverteilung des Aluminiums. Seinen Ergebnissen nach reichert sich das Aluminium an der Oberfläche an und führt zu einer Blockierung der aktiven Nickelplätze. Birkenstock et al. (1985) diskutieren verschiedene Möglichkeiten die zu einer Deaktivierung des Raney-Nickels führen können. So kann das Nickel in Anwesenheit oxidierender Substanzen zu Nickeloxid reagieren. Weiter ist es wahrscheinlich, daß die Anlagerung organischer Moleküle die aktiven Plätze des Nickels blockiert. Je nach Reaktion bestehe auch die Möglichkeit, daß die Struktur durch weiteres Herauslösen von Aluminium zerstört wird.

## 2.2 Einfluß der Präparationsbedingungen auf die Katalysatoreigenschaften

Die chemische Aktivität des Raney-Nickels ist neben den Reaktionsbedingungen durch die physikalischen Eigenschaften des Katalysators bestimmt. Diese wiederum werden durch den Herstellungsprozeß beeinflusst. Aus diesen Gründen erforschen zahlreiche Autoren die Beziehungen zwischen Herstellungsprozeß und Katalysatoreigenschaften.

Brooks et al. (1982b) berichten, daß höhere  $\text{NiAl}_3$ -Anteile in der Ausgangslegierung, zu niedrigeren Restaluminiumkonzentrationen, kleineren Porendurchmessern und höheren Aktivitäten im Raney-Nickel führen. Auch Fasman et al. (1986) finden eine Abnahme des Porendurchmessers, wenn die Aluminiumkonzentration in der Ausgangslegierung höher ist. Freel et al. (1969) beschreiben, daß das Porenvolumen zunimmt, je mehr Volumenprozent  $\text{NiAl}_3$ -Phase in der Ausgangslegierung vorhanden sind. Sane et al. (1984) vergleichen Nickelkatalysatoren aus  $\text{NiAl}_3$  und  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ . Ihren Ergebnissen zufolge besitzt Raney-Nickel aus  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  größere Kristallite und eine größere Oberfläche als solches aus  $\text{NiAl}_3$ . Brooks et al. (1982a) berichten, daß Raney-Nickel, das aus  $\text{Al}_3\text{Ni}$  hergestellt wurde, höhere Aktivitäten besitzt als Raney-Nickel, das aus  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$  hergestellt wurde.

Verdüstete Ausgangslegierungen zeigen ein feindendritisches Gefüge. Das daraus hergestellte Raney-Nickel hat nach Brooks et al. (1982b) ähnliche BET-Oberflächen, metallische Nickeloberflächen und Porenvolumina wie aus gemahlenden Ausgangslegierungen hergestelltes Raney-Nickel. Nach Hamar-Thibault et al. (1991a) besitzt Raney-Nickel aus schnell abgekühlten Legierungen niedrigere Oberflächen als solches aus konventionell hergestellten Legierungen. Die Aktivität von Raney-Nickel aus schnell abgekühlten Legierungen ist bei einigen Reaktionen, wie z.B. der Hydrierung von Acetophenon sehr hoch (Hamar-Thibault et al., 1991a). Werden als Ausgangslegierung schnell abgekühlte Legierungen eingesetzt, die  $\text{NiAl}$  enthalten, so ist der Restaluminiumgehalt der Katalysatoren höher, da ungelaugtes  $\text{NiAl}$  im Katalysator verbleibt. Marholova et al. (1982) untersuchen den Einfluß des Mahlens der Ausgangslegierung auf das Raney-Nickel. Die Ausgangslegierung wird an Luft, unter Wasser und unter Ethanol gemahlen. Es zeigt sich, daß die unter Wasser gemahlene Legierung stark korrodiert, und die daraus hergestellten Katalysatoren eine schlechtere Aktivität als die an Luft bzw. Ethanol gemahlenden Katalysatoren besitzen. Die an Luft und unter Ethanol gemahlenden Legierungen unterscheiden sich kaum.

Csürös et al. (1966) untersuchen die Auswirkungen der Laugenkonzentration und Laugentemperatur auf Raney-Nickelkatalysatoren. Sie kommen zu dem Ergebnis, daß die Laugung bei einer Laugenkonzentration von 1-2 Gew.% NaOH und Temperaturen von 80-100 °C zu Katalysatoren mit höheren Aktivitäten führt als eine Laugung mit einer NaOH-Konzentration von 10-15 Gew.% und Temperaturen um 60°C. Schwächere Laugenkonzentration reduziert nach Meinung dieser Autoren die Entstehung von Aluminiumhydraten, wodurch weniger Nickeloberfläche blockiert wird. Die größere freie Nickeloberfläche führt zu höheren Aktivitäten. Im Gegensatz dazu berichten Klein und Hercules (1981), daß eine höhere Laugentemperatur und eine stärkere Laugenkonzentration zu einem höheren Anteil von Nickel an der Oberfläche führen. Pearce und Lewis (1972) zeigen, daß eine höhere Laugentemperatur eine Vergrößerung der Kristallitgröße bewirkt. Gleichzeitig nimmt die in den Kristalliten vorliegende Gitterspannung ab. Kagan et al. (1973) beobachten zunächst eine Zunahme der Oberfläche mit steigender Laugentemperatur. Bei einer Laugentemperatur über 100 °C verkleinert sich die Oberfläche jedoch wieder. Die Autoren führen dieses Ergebnis auf ein Zusammenbrechen der porösen Nickelstruktur mit nachfolgender Vergrößerung der Teilchen zurück. Freel et al. (1969) messen die Oberfläche und die Porenstruktur des Raney-Nickels durch Stickstoffadsorption nach der BET-Methode. Sie verwenden Ausgangslegierungen der Zusammensetzung Ni50/Al50 und Ni42/Al58 Gew.%, die sie bei 50 °C und 100°C laugen. Die bei 50 °C gelaugten Katalysatoren zeigen gegenüber den bei 100°C gelaugten Katalysatoren größere Oberflächen und eine kleinere Porengröße. Mit zunehmender Laugungszeit steigen die Oberfläche und das Porenvolumen an (Robertson und Anderson, 1976). Choudhary und Chaudhari (1983a und 1985) variieren die Teilchengröße der Ausgangslegierung, die Rührgeschwindigkeit und die Art und Konzentration der Lauge. Ein Einfluß der Rührgeschwindigkeit auf die Menge an gelaugter Legierung ergibt sich bei sehr niedrigen Rührgeschwindigkeiten, die Reaktion ist dann transportkontrolliert und die Legierung wird unvollständig gelaugt. Ab einem Schwellwert von 500 U/min wurden keine Auswirkungen der Umdrehungszahl mehr gemessen. Eine größere Teilchengröße der Legierung verlangsamt die Reaktion als Folge der Erniedrigung der spezifischen Reaktionsoberfläche. Die Menge an gebildetem Wasserstoff nimmt mit steigender Laugenkonzentration zu, bis bei einer Konzentration von 20 Gew.% NaOH ein Maximum erreicht wird. Die Menge an gebildetem Wasserstoff ist bei Verwendung von NaOH größer als bei KOH. Csürös et al. (1968) finden eine

Zunahme des elektrochemischen Potentials mit steigender Laugentemperatur und zunehmender Laugenkonzentration.

## **2.3 Effekt von Zusätzen (Promotoren) auf die Katalysatoreigenschaften**

Durch Zugabe von geringen Mengen an Fremdelementen können die Katalysatoreigenschaften von Raney-Nickel hinsichtlich der Aktivität und der Selektivität verbessert werden. Die Zusatzelemente werden als Promotoren bezeichnet. Fasman (1998) gibt einen Überblick über die als Promotoren geeigneten Elemente. Zum Einsatz kommen Übergangsmetalle, vor allem Chrom, Molybdän, Kupfer, Eisen und Kobalt. Auch Titanzusatz bringt eine Verbesserung der Katalysatoreigenschaften (Mikhailenko et al., 1991b). Calcium, Strontium, Barium, Zirkonium oder Hafnium verbessern die Aktivität des Raney-Nickels nicht (Maksimova et al. 1987, 1988). Das Promotorelement wird üblicherweise bei der Herstellung der Ausgangslegierung zur Nickel-Aluminiumschmelze zugegeben. Auch andere Methoden, wie z.B. die nachträgliche Abscheidung des Promotorelements aus Salzlösungen, werden in der Literatur beschrieben (Hamar-Thibault et al. 1989, 1993; Koscielski et al., 1989). Das Vorliegen der Promotoren in der Ausgangslegierung und im Katalysator sowie die Auswirkungen auf die Katalysatoreigenschaften variieren je nach Promotorelement.

### **2.3.1 Chrom**

Verschiedene Untersuchungen (Gros et al., 1989; Hamar-Thibault et al., 1991a und 1993) zeigen, daß Chrom in den Ausgangslegierungen nicht gleichmäßig gelöst vorliegt. Bei einer konventionell gegossenen Legierung löst sich in der  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ -Phase etwa 1 At.% Cr (Kordulis et al., 1985), in der  $\text{NiAl}_3$ -Phase lösen sich 0,5 At.% Cr (Rosell-Laclau et al., 1995). Bei höheren Chromkonzentrationen in der Ausgangslegierung bildet sich mit Nickel und Aluminium eine chromreiche Phase der Zusammensetzung  $(\text{NiCr})_5\text{Al}_8$  (Kordulis et al., 1985). Auch die Phasen  $\text{CrAl}_7$  (Rosell-Laclau et al., 1995),  $\text{Cr}_4\text{Al}_9$  (Gallezot et al., 1994) und  $\text{CrAl}_5$  (Nalibaev et al., 1971) wurden beobachtet. Durch Tempern bei 950 °C läßt sich die Chromkonzentration in der  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ -Phase auf 1,5 At.% erhöhen. Bei rasch abgekühlten Legierungen mit feindendritischer Struktur reichert sich das Chrom in den interdendritischen Bereichen an. Warlimont et al. (1997) sprechen bei schnell abgekühlten Legierungen mit hohem Aluminiumanteil (>80 At.%) vom Vorliegen von mit Chrom übersättigten Mischkristallen. Die Nickel-Aluminium-Chromlegierungen sind nach Nalibaev et al. (1971) weniger reaktiv gegenüber der Natronlauge, d.h. das Aluminium

wird langsamer aus der Legierung gelöst. Beim Laugen nimmt die Chromkonzentration um 15 % gegenüber der Ausgangskonzentration in der Legierung ab.

Das Chrom liegt an der Oberfläche angereichert als  $\text{Cr}^{+III}$  ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) vor (Bonnier et al., 1988). EXAFS-Untersuchungen zeigen, daß Chrom auch im Inneren des Katalysators in oxidierter Form ( $\text{Cr}^{+III}$ ) vorliegt. Zusammen mit zurückgebliebenen Natriumatomen bildet sich eine Spinellstruktur aus  $\text{Na}^{+I}$ ,  $\text{Al}^{+III}$ ,  $\text{O}^{-II}$ ,  $\text{Cr}^{+III}$  (Hochardt-Poncet et al., 1995a). Sind in der Ausgangslegierung chromreiche Phasen enthalten, werden auch im Katalysator chromreiche Agglomerate gefunden (Nalibaeu et al., 1971). Die Dotierung mit Chrom führt zu einem erhöhten Aluminiumgehalt im Nickelkatalysator (Hamar-Thibault et al. 1993). Kordulis et al. (1985) erklären diese Beobachtung damit, daß die Anreicherung von Chrom an der Oberfläche das Laugen des Aluminiums behindert. Bei einer Chromkonzentration von 2,2 At.% beträgt die Gitterkonstante des Nickels 0,356 nm. Bonnier et al. (1987) beobachten in Anwesenheit von Chrom parallel zum Anstieg der Aluminiumkonzentration im Inneren der Katalysatoren eine Abnahme des Aluminiumgehaltes an der Katalysatoroberfläche. Die spezifische Katalysatoroberfläche und die Nickeloberfläche werden durch die Chromdotierung vergrößert. Die Aktivität der chromdotierten Katalysatoren erreicht in Abhängigkeit von der Chromkonzentration ein Maximum bei etwa 2 At.% (Montgomery, 1981; Gallezot et al., 1994).

Im allgemeinen wird auch eine erhöhte Selektivität der chromdotierten Katalysatoren gefunden. Nach Nalibaeu et al. (1974) nimmt die Menge an schwach adsorbiertem Wasserstoff in Anwesenheit von Chrom zu. In einer Untersuchung von Hochardt-Poncet et al. (1995a) zeigt Chrom alleine dagegen keinen Einfluß auf die Chemisorption von Wasserstoff. In Kombination mit einer nachträglichen Zugabe von Natronlauge führt Chrom jedoch verstärkt zu einer Verringerung von Aluminiumoxid an der Oberfläche und einem erhöhten Wasserstoffgehalt im Katalysator. Die Erhöhung der Aktivität ist nach Meinung der Autoren ein rein geometrischer Effekt, die Nickeloberfläche wird durch Bildung von Clustern aus Chrom- und Aluminiumoxiden gereinigt.

### **2.3.2 Molybdän**

Molybdän wird als einer der wirkungsvollsten Promotoren beschrieben. Dem überwiegenden Teil der Publikationen zufolge liegt das Molybdän in der Ausgangslegierung gleichmäßig in den Phasen gelöst vor. Gallezot et al. (1994) detektieren  $\text{Mo}_3\text{Al}$  und  $\text{Mo}_3\text{Al}_8$  in der Ausgangslegierung. Durch Tempern der Legierung

bei 950 °C wird eine gleichmäßige Verteilung erreicht. Während der Laugung werden etwa 65% des ursprünglich einlegierten Molybdäns herausgelaugt. Talipov et al. (1974) und Mikhailenko et al. (1984) zufolge liegen neben metallischem Molybdän verschiedene Molybdänoxide im dotierten Raney-Nickel vor. Der Oxidationsgrad des Molybdäns steigt mit zunehmender Laugentemperatur.

Molybdändotierte Katalysatoren zeigen eine signifikante Erhöhung der Aktivität in Abhängigkeit der Molybdänkonzentration (Montgomery et al., 1981). Die Aktivität steigt mit zunehmender Molybdänkonzentration an und erreicht ein Maximum bei einer Konzentration von 2 Gew.%. Bei höheren Molybdänkonzentrationen im Katalysator verringert sich die Aktivität wieder. Klein und Hercules (1984) erklären diese Beobachtung mit einem Einfluß von Molybdän auf die Größe der Nickeloberfläche. Ihren Beobachtungen zufolge wird die Nickeloberfläche durch die Molybdändotierung vergrößert. Bei 2 Gew.% Molybdän erreicht die Nickeloberfläche ein Maximum und nimmt mit höheren Molybdänkonzentrationen ab. Die Größe der Nickeloberfläche kann durch Molybdändotierung bis zu 15 % gegenüber einem undotierten Katalysator erhöht werden. Durch die größere Nickeloberfläche stehen bei der Katalyse mehr aktive Plätze zur Verfügung. Hamar-Thibault et al. (1991b) zufolge führen Molybdänkonzentrationen ab 4 At.% in der Ausgangslegierung zur Bildung der NiAl-Phase. Da diese Phase kaum laugbar ist, besitzen die daraus hergestellten Katalysatoren kleinere Oberflächen. Das Molybdän liegt an der Oberfläche in oxidiert Form als  $\text{Mo}^{+VI}$  vor.

### **2.3.3 Kupfer**

Zulegiertes Kupfer ist sowohl in der Ausgangslegierung als auch im Raney-Nickel gleichmäßig verteilt. Es liegt in metallischer Form vor und ist im Nickelgitter gelöst (Hamar-Thibault et al., 1991a). Während des Laugens geht Kupfer nicht in Lösung, so daß sich die Kupfermenge von der Ausgangslegierung zum Katalysator nicht ändert (Montgomery, 1981). Die Konzentration von Restaluminium im Katalysator wird in Anwesenheit von Kupfer erhöht. Andererseits beschreiben Birkenstock et al. (1985), daß das Kupfer nicht gleichmäßig über die Katalysatorpartikel verteilt ist. Sie finden in einigen Teilchen eine Anreicherung des Kupfers, andere Teilchen enthalten kein Kupfer. Es wird allerdings keine Aussage zur Verteilung des Kupfers in der Ausgangslegierung gemacht.

Payer et al. (1975) und Heiszman et al. (1975d) beobachten eine Steigerung der Menge an stark adsorbiertem Wasserstoff im Raney-Nickel bei einer Kupferkonzentration von 1,5



Gew.%. Sie ziehen die Schlußfolgerung, daß das im Nickelgitter gelöste Kupfer die Zahl der aktiven Nickelplätze, an denen Wasserstoffadsorption möglich ist, erhöht. Nach Untersuchungen über den Einfluß der Kupferkonzentration von Nickel-Kupfer-Katalysatoren von Reynolds (1950) steigt mit zunehmendem Kupferanteil die spezifische Oberfläche der Katalysatoren zunächst an, erreicht bei einer Kupferkonzentration von 20 At.% ein Maximum und sinkt wieder. Die Aktivität nimmt mit zunehmendem Kupferanteil ab (Reynolds, 1950). Ähnliche Resultate erhalten Wainwright und Anderson (1980). Ihren Ergebnissen nach führt die Zugabe von Kupfer zu einem Minimum der spezifischen Oberfläche und dem Adsorptionsvermögen von Kohlenmonoxid bei einem Kupfer-Nickel-Verhältnis von 1:1. Die weitere Erhöhung des Kupferanteils bis zu der Zusammensetzung von reinem Kupfer führt wieder zu einer leichten Zunahme der spezifischen Oberfläche und dem Adsorptionsvermögen von Kohlenmonoxid.

Kupfer selbst wird ebenfalls als Raney-Katalysator eingesetzt. Die Herstellung von Raney-Kupfer erfolgt analog dem Raney-Nickel durch Laugen einer Kupfer-Aluminiumlegierung. Weitere Details über Raney-Kupfer sind in der Literatur zu finden (Bridgewater et al., 1983; Curry-Hyde et al., 1988; Friedrich et al., 1981a, 1981b, 1983a, 1983b; Hamar-Thibault und Thibault, 1990; Laine et al., 1988; Montassier et al., 1994; Pearce and Lewis, 1972; Sun und Song ,1996; Tomsett et al., 1984, 1987a, 1987b, 1990; Vanini et al., 1987; Wainwright, 1996; Young et al., 1980).

### **2.3.4 Eisen und Kobalt**

Eisen substituiert Nickel in  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  bis zu 10 Gew. % (Khaidar et al., 1982). Es liegt daher bei Konzentrationen kleiner 10 Gew.% in der Ausgangslegierung gelöst vor. Gallezot et al. (1994) finden bei Ausgangskonzentrationen von 12 und 16 Gew.% die Phasen  $\text{FeAl}$  und  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ . Nach Montgomery et al. (1981) werden während des Laugens 20-30 % der eingesetzten Menge an Eisen gelöst. Thomas-Pryor et al. (1998) und Gallezot et al. (1994) beobachten dagegen keine Abnahme der Eisenkonzentration. Lu et al. (1984) untersuchen den Einfluß der Teilchengröße, der Laugenkonzentration und der Temperatur bei der Laugung von Nickel-Aluminium-Eisenlegierungen. Ihren Ergebnissen zufolge ist der Restgehalt an Aluminium umgekehrt proportional zur Teilchengröße. Moroz et al. (1991) schließen aus einer Vergrößerung der Nickelgitterkonstante in eisendotiertem Raney-Nickel, daß sich ein Nickel-Eisenmischkristall ausbildet. Sie beobachten außerdem, daß die Oberfläche der Nickelkatalysatoren durch Dotierung mit Eisen erhöht wird. Die gleichzeitig beobachtete Aktivitätssteigerung erreicht bei ca. 6 Gew.% ein Maximum, die

Aktivitätszunahme ist jedoch nicht so hoch wie bei chrom- oder molybdändotierten Katalysatoren.

Kobalt liegt bei den untersuchten Konzentrationen von bis zu 1,5 Gew.% in der Ausgangslegierung gelöst vor. Nach Montgomery et al. (1981) werden 20-30% der eingesetzten Menge während der Laugung gelöst. Im Katalysator liegt Kobalt an der Oberfläche angereichert vor. Die Aktivität von kobaltdotiertem Raney-Nickel erreicht Lee et al. (1998) zufolge bei 1 Gew. % Kobalt ein Maximum. Dagegen finden Montgomery et al. (1981) kein Maximum der Aktivität als Funktion der Kobaltkonzentration.

Die höhere Aktivität der dotierten Katalysatoren wird in der Literatur durch unterschiedliche Mechanismen erklärt. Fasman et al. (1966) begründen die erhöhte Aktivität mit einer stärkeren Metall-Wasserstoff-Bindung. Nach Montgomery et al. (1981) führt die Zugabe von Promotoren allgemein zu einer Erniedrigung der mittleren Teilchengröße der Katalysatoren und somit zu einer Vergrößerung der aktiven Katalysatoroberfläche. Heiszman et al. (1975d) beobachten neben der Vergrößerung der Oberfläche in Anwesenheit von Promotoren einen Anstieg des im Katalysator adsorbierten Wasserstoffs. Fasman et al. (1983) beschreiben, daß vor allem die Promotorelemente, die an der Oberfläche oxidiert vorliegen, zu einem Anstieg des adsorbierten Wasserstoffs führen. Nach Gallezot et al. (1994) adsorbieren die ungesättigten Kohlenwasserstoffverbindungen am Promotorelement, wobei die C=O Doppelbindung polarisiert wird. Das begünstigt den Angriff von an Nickelatomen dissoziiertem Wasserstoff. Eine hohe Konzentration an Promotoren bewirkt eine starke Belegung der Nickeloberfläche, so daß die Aktivität in Abhängigkeit von der Konzentration ein Maximum erreicht. Die besseren Promotoreigenschaften von Chrom und Molybdän gegenüber Eisen werden damit erklärt, daß Eisen während der Katalyse aus dem Katalysator gelöst wird und damit die Eisenkonzentration abnimmt.

## **2.4 Kinetik der Laugung**

Die Kinetik der Laugungsreaktion wurde für die Aktivierung von Nickel-Aluminium-, Kupfer-Aluminium- und Eisen-Aluminiumlegierungen untersucht. Zur Bestimmung der Reaktionskinetik wurde der Aluminiumgehalt in der Lauge bzw. die Menge des bei der Reaktion freigesetzten Wasserstoffs gemessen.

Presnyakov et al. (1967) untersuchen die Laugung einer Ni-Al-Legierung mit 42,5 Gew.% Ni in 20%iger Natronlauge. Die der Kinetik zugrundeliegende Gleichung wird mit  $dC_{Al}/dt = kC_{Al}^n$  angegeben. Die Autoren erhalten mit abnehmender Aluminiumkonzentration drei Bereiche mit unterschiedlichen Reaktionsordnungen der Laugungsreaktion. Diese Reaktionsordnungen verhalten sich zueinander wie 3:2:1. Diese Beobachtung wird damit erklärt, daß die Laugung über Phasentransformationen ( $NiAl_3 \rightarrow Ni_2Al_3 \rightarrow NiAl \rightarrow Ni_3Al \rightarrow Ni$ ) verläuft.

Mikhailenko et al. (1986) beschreiben die Laugungsreaktion einer Ni-Al-Legierung (40 Gew.% Ni) mit komplexen Diffusionsmodellen. Den Überlegungen der Autoren liegt die Annahme zugrunde, daß die Dicke der gebildeten Reaktionsschicht eine parabolische Funktion der Laugungszeit ist und die Diffusion der Lauge in den Poren der Reaktionsschicht der geschwindigkeitsbestimmende Faktor ist. Die Diffusionskoeffizienten werden als Funktion des Laugungsgrades und des mittleren Porenradius beschrieben. Die aus den gemessenen Daten ermittelten Diffusionskoeffizienten betragen für Volumendiffusion  $D_V \sim 4,1 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$  und Oberflächendiffusion  $D_{SF} \sim 4,5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Fasman et al. (1988) beschreiben die Laugung einer Ni-Al-Mo-Legierung ( $Mo_4NiAl_{11}$ ). Zwischen dem Anteil an gelaugtem Aluminium (x) und der Laugungsdauer (t) wird der Zusammenhang  $t/t_g = 1 - (1-x)^{1/3}$  angegeben. Dabei ist  $t_g$  die Gesamtlauungszeit. Die Übereinstimmung der gemessenen und berechneten Kurven ist unbefriedigend.

Choudhary et al. (1983a) untersuchen die Kinetik der Aktivierung einer Nickel-Aluminiumlegierung (50/50 Gew.%). Mit dem von Levenspiel (1962) beschriebenen „Shrinking-Core-Model“ kann die Kinetik nicht beschrieben werden, da die Reaktion als zu komplex betrachtet wird (Phasentransformationen von  $NiAl_3$  über  $Ni_2Al_3$ ,  $NiAl$  zu  $Ni$ ). Die Menge an gebildetem Wasserstoff ( $V_{H_2}$ ) wird mit einer empirischen Gleichung der Form:  $V_{H_2} = a + b \log t$  beschrieben. Die Auswertung der Ergebnisse ergibt, daß die Laugung in zwei Stufen abläuft. Die Parameter a und b werden für beide Stufen ermittelt.

Nach Choudhary et al. (1989) wird die Reaktionsgeschwindigkeit bei Beginn der Laugung nur durch die Oberfläche der Teilchen bestimmt, Diffusionseffekte in Poren haben keinen Einfluß. Die Anfangs-laugungsrate ist direkt proportional zur äußeren Teilchenoberfläche. Die Aktivierungsenergie wird graphisch zu 60 kJ/mol ermittelt. In dieser Publikation wird eine autokatalytische Kettenreaktion (Keimbildung, Kettenverzweigung, Endreaktion) im Festkörper zugrunde gelegt, die mit der Gleichung  $x(1-x) = (tb)^a$  beschrieben wird. Die

Parameter a und b werden graphisch bestimmt. Der Parameter a, der als „Zerfallskonstante der Kettenverzweigung“ bezeichnet wird, ist konstant und soll den physikalischen Prozeß der Porenbildung und -schließung beschreiben. Der Parameter b entspricht der Halbwertszeit der Laugungsreaktion und ist temperaturabhängig.

Friedrich et al. (1981b) forschen an Cu-Al-Zn-Legierungen mit 50 Gew.% Al und einem von 0 bis 50 Gew.% variierenden Cu- bzw. Zn-Anteil. Die Menge des entstehenden Wasserstoffs ( $V_{H_2}$ ) wird mit der Gleichung  $(V_{H_2})^2 = k \cdot t$  beschrieben. Der parabolische Verlauf der Reaktionskinetik wird mit der Diffusion der flüssigen Phase durch die entstehende Produktschicht erklärt. Der Diffusionskoeffizient der Hydroxidionen wird mit  $D_{OH^-} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  abgeschätzt. Nach Meinung der Autoren ist die chemische Reaktion an der Grenzfläche Legierung/Produkt geschwindigkeitsbestimmend. Für Aluminium ist das Herauslaugen direkt an der Grenzfläche Legierung/Produkt reaktionskontrolliert und mit zunehmendem Abstand von der Grenzfläche diffusionskontrolliert.

Wang (1977) untersucht eine Cu-Al-Legierung (28 Gew.% Cu). Unter der Annahme, daß alle Partikel kugelförmig sind, die Laugung am Partikel von außen durch Poren nach innen von staten geht und die Reaktion kinetisch kontrolliert ist, ergibt sich:  $V/V_f = 1 - e^{-3Bt}$ . Dabei ist V das Volumen des entstandenen Wasserstoffs zur Zeit t,  $V_f$  das Volumen des insgesamt entstehenden Wasserstoffs und B eine Konstante. Aus den Ergebnissen wird B graphisch ermittelt. Es wird ein kritischer Radius ( $r_c$ ) angegeben, unterhalb dessen die Laugung reaktionskontrolliert ist. Ist der Teilchenradius größer als der kritische Radius, so ist die Reaktion durch Porendiffusion kontrolliert. Der kritische Radius wird anhand der ermittelnden Daten auf  $r_c < 0.24 \text{ mm}$  abgeschätzt.

Smith et al. (1999) untersuchen die Laugungskinetik einer Cu-Al-Legierung (52 Gew.% Cu) mit Hilfe elektrochemischer Messungen des Korrosionspotentials. Die Aktivierungsenergie wurde mit 69 kJ/mol bestimmt. Nach Angaben der Autoren folgt die entstehende Kupferoberfläche der Gleichung  $\Delta A \propto t^x$ . Die Reaktionsordnung wird zu  $x \approx 1/2$  bestimmt.

## **2.5. Strukturänderungen während des Laugens**

Presnyakov et al. (1967) untersucht die Herstellung von Raney-Nickel aus Nickel-Aluminium-Ausgangslegierungen unterschiedlicher Zusammensetzung. Seinen Ergebnissen zufolge wird zuerst das Aluminium aus dem Eutektikum herausgelaugt, dann

findet ein Entfernen der Aluminiumatome aus dem Kristallgitter der intermetallischen Phasen statt. Die Phasen wandeln sich nach Meinung der Autoren mit abnehmender Aluminiumkonzentration schrittweise in der Reihenfolge  $\text{NiAl}_3 \rightarrow \text{Ni}_2\text{Al}_3 \rightarrow \text{NiAl} \rightarrow \text{Ni}_3\text{Al} \rightarrow \text{Ni}$  um. Ermolaev et al. (1983) untersuchen die Laugung an dünnen Filmen aus  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ - und  $\text{Al-NiAl}_3$ -Legierungen. Die Umwandlung der  $\text{Al-NiAl}_3$ -Legierung erfolgt direkt zu Nickel, während die Umwandlung der  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ -Legierung über die aufeinanderfolgende Bildung der Phasen  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ ,  $\text{NiAl}$  und  $\text{Ni}_3\text{Al}$  zu Nickel verläuft.

Nach Delannay (1986), der eine  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ -Legierung als Ausgangsmaterial benutzt, entsteht während dem Laugen an der Grenzfläche zwischen ungelaugtem  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  und gelaugtem Nickel die  $\text{NiAl}$ -Phase. Nickelatome diffundieren seiner Ansicht nach von dem bereits gelaugten Nickelbereich in die Grenzschicht, wo sich  $\text{NiAl}$  bildet. Eine Topotaxie, d.h. eine strukturelle Orientierungsbeziehung zwischen dem sich bildenden Kristall und dem Ausgangskristall, wird durch die Ähnlichkeit der Strukturen von  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  und  $\text{NiAl}$  bzw.  $\text{NiAl}$  und  $\text{Ni}$  ermöglicht. Die sich bildenden Nickelkristalle orientieren sich so zum Ausgangskristall, daß die freie Grenzflächenenergie minimiert wird. Der Autor diskutiert die Möglichkeit, daß auch  $\text{Ni}_3\text{Al}$  gebildet wird. Aufgrund der Überlagerung der Reflexe von  $\text{Ni}_3\text{Al}$  und  $\text{Ni}$  kann es jedoch durch Röntgendiffraktometrie nicht detektiert werden.

Entsprechend den Ergebnissen von Gros et al. (1988) kann der Umwandlungsprozeß, der bei der Laugung einer  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ -Legierung stattfindet, nicht alleine durch die im Phasendiagramm aufgeführten Phasen beschrieben werden. Laugungsversuchen an rasch abgekühlten  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ -Proben zufolge bildet sich aus dem  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  eine ungeordnete  $\text{NiAl}$ -Struktur. Im weiteren Verlauf ordnen sich die Atome dieser ungeordneten  $\text{NiAl}$ -Struktur zuerst zu einer hexagonalen  $\text{Ni}_2\text{Al}$ -Struktur um, bevor sich fcc-Nickel bildet. In der Arbeit von Sassoulas und Trambouze (1964), die sich mit dem Laugen der Phasen  $\text{NiAl}_3$ ,  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ ,  $\text{NiAl}$  und  $\text{Ni}_3\text{Al}$  beschäftigt, wird keine Zwischenphase gefunden. Das fcc-Nickel bildet sich direkt aus den Ausgangsphasen  $\text{NiAl}_3$  und  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ . Diese Auffassung wird von mehreren Autoren geteilt. Mikhailenko et al. (1986) nehmen den Umwandlungsmechanismus als ein Herauslösen des Aluminiums aus dem Gitter der Ausgangsphase und eine Transformation des Nickels in die fcc-Struktur durch Diffusion an. Auch Richter (1991) spricht von der Entstehung temporärer hochfehlgeordneter Strukturen, die eine verstärkte Beweglichkeit der Atome und die Umorganisation durch Diffusion zulassen. Taylor und Weiß (1938) finden, daß die Struktur der  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ -Phase während des Laugens bis zu einer Zusammensetzung von 80 Gew.% Nickel/ 20 Gew.%

Aluminium erhalten bleibt, bevor die Struktur kollabiert und in fcc-Nickel umwandelt. XANES-Messungen von Rothe et al. (2000) zeigen, daß während des Laugens ein Übergang in der Anordnung der Nachbaratome des Nickels vom Zustand in der Legierung in einen hoch ungeordneten Zustand stattfindet. Nach zweistündigem Laugen geben die Messungen die elektronische und geometrische Struktur von geordnetem fcc-Nickel wieder.

## **2.6 Bewertung des Kenntnisstandes und offene Fragen**

Die Literaturübersicht zeigt, daß die Struktur des Raney-Nickels bereits weitgehend geklärt ist. Das Raney-Nickel besteht aus fcc-Nickel, dessen Kristallitgröße im Bereich von Nanometern liegt. Das Nickelmaterial ist porös und enthält gespeicherten Wasserstoff. Der Wasserstoff ist zum größten Teil an der Oberfläche adsorbiert, aber auch im Nickelgitter gelöst. Im Raney-Nickel sind zum Teil noch erhebliche Anteile an Restaluminium vorhanden, die nach dem Phasendiagramm nicht vollständig in einem Nickelmischkristall gelöst sein können. Die Art und Weise, wie dieses Restaluminium vorliegt, ist nicht vollständig geklärt und hängt vom Herstellungsprozeß ab. Die mikrostrukturellen Prozesse, die während des Laugens der Nickel-Aluminiumlegierungen ablaufen und zur Struktur des Raney-Nickels führen, sind bisher vergleichsweise wenig erforscht. Die dazu publizierten Ergebnisse widersprechen sich, so daß über das tatsächliche Geschehen noch Unklarheit herrscht. Vereinzelt Untersuchungen zum Einfluß verschiedener Ausgangslegierungen liegen vor. Eine systematische Untersuchung fehlt jedoch.

---

### 3. Experimentelle Durchführung

*In diesem Kapitel werden die benutzten Materialien und Methoden vorgestellt. Zunächst werden die Ausgangslegierungen besprochen, die zur Katalysatorherstellung dienten. Zur Probenherstellung wurden an den Legierungen Laugungsversuche durchgeführt. Die erhaltenen (teil-)aktivierten Katalysatoren wurden mit Elektronenmikroskopie und Röntgenbeugung auf ihre Struktur und Eigenschaften hin untersucht.*

#### 3.1 Ausgangslegierungen und deren Präparation

Als Ausgangslegierungen wurden Nickel-Aluminiumlegierungen verwendet, die von der Degussa-Hüls AG, Hanau-Wolfgang, zur Verfügung gestellt wurden. Außerdem wurden zwei Nickel-Aluminiumlegierungen der Firma Goodfellow, Bad Nauheim, bezogen. Die Zusammensetzung der verwendeten Nickel-Aluminiumlegierungen variierte zwischen 40-53 Gew.% Nickel, Rest Aluminium. Die Legierungen lagen in Form von gebrochenen Stücken aus gegossenen Barren, als gemahlenes oder als verdüstes Pulver vor.

In einigen Fällen wurden mit Promotorelementen dotierte Nickel-Aluminiumlegierungen verwendet. Diese enthalten Chrom, Eisen bzw. Molybdän in der Größenordnung von wenigen Gew.%. Die Kurzbezeichnungen der Legierungen und deren Zusammensetzungen (Herstellerangaben) sind in Tabelle 3.1 aufgeführt. Die Kurzbezeichnungen enthalten den Nickelgehalt, die Herstellungsart (G-gemahlen, S-stickstoffverdüst, W-wasserverdüst) und die Dotierung (D).

Für die mikroskopischen Untersuchungen wurden die Legierungen als Stückchen bzw. Pulver in Epoxidharz EPOFIX<sup>®</sup> der Firma Struers, Kopenhagen, eingebettet und hochglanzpoliert. Mit SiC-Papier wurde bis zu einer Körnung von 2400 geschliffen und anschließend mit Polierlösung DP LUBRICANT BLUE<sup>®</sup> der Firma Struers und Diamantspray mit abnehmender Teilchengröße von 9 µm, 6 µm, 3µm, 1µm bis zu einer Diamantgröße von ¼ µm poliert. Zwischen den Polierschritten wurden die Proben mit Wasser gespült. Eine Ätzung der Proben war nicht erforderlich. Das Gefüge zeigte nach dem Polieren bereits ausreichenden Kontrast.

Bezeichnung	Zusammensetzung [Gew.%]	Zustand
53	Ni 53/ Al 47	gegossen
53G	Ni 53/ Al 47	gegossen und gemahlen
40S	Ni 40/ Al 60	stickstoffverdüst
50S	Ni 50 / Al 50	stickstoffverdüst
50W	Ni 50/ Al 50	wasserverdüst
50GD1	Ni 49/ Al 49,5/ Cr 1/ Fe 0,4	gegossen und gemahlen
50GD2	Ni 47,5/ Al 49,9/ Cr 1,5/ Fe 1,1	gegossen und gemahlen
40WD	Ni 40/ Al 58,5/ Cr 1,05/ Fe 0,63	wasserverdüst
40SD	Ni 37,9/ Al 61/ Cr 1,2/ Fe 0,8	stickstoffverdüst
40D	Ni 39/ Al 59,5/ Cr 1/ Fe 0,5	gegossen
40GD	Ni 39/ Al 59,5/ Cr 1/ Fe 0,5	gegossen und gemahlen
Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>	Ni 60 / Al 40	gegossen und gemahlen
NiAl <sub>3</sub>	Ni 42 / Al 58	gegossen und gemahlen

Tabelle 3.1: Ausgangslegierungen

### 3.2 Laugungsversuche

Laugungsversuche wurden an metallographisch präparierten Legierungsstücken und an Legierungspulvern durchgeführt. Die metallographisch präparierten Proben wurden nach der Politur bei Raumtemperatur für eine definierte Zeit in Natronlauge (10 bzw. 20 Gew.% NaOH) gegeben, dann herausgenommen, mit destilliertem Wasser abgespült und unter



Heißluft getrocknet. Es folgte die mikroskopische Untersuchung. Sofern die Laugung schrittweise untersucht werden sollte, wurde die Probe nach der Mikroskopie erneut in die Lauge gegeben.

Die Abnahme der Aluminiumkonzentration an einphasigen Legierungen wurde ebenfalls untersucht. Nachdem es in einem angemessenen Zeitraum nicht gelang, einphasige Legierungen im Labor herzustellen, wurden gemahlene Legierungen der Zusammensetzung  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  und  $\text{NiAl}_3$  von der Firma Goodfellow, Bad Nauheim, bezogen. Diese Legierungen enthielten zwar auch geringe Anteile der jeweils anderen Phase, für den Versuch wurden jedoch nur Teilchen ausgewertet, die aus einer Phase ( $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  oder  $\text{NiAl}_3$ ) bestanden. Das Legierungspulver wurde in eine leitfähige Einbettmasse (POLYFAST<sup>®</sup>, Firma Struers) eingebettet, geschliffen und poliert. Die Probe wurde in einer definierten Position in das Rasterelektronenmikroskop eingebaut. Es wurden einzelne einphasige Teilchen ausgewählt und deren Position vermerkt. Nach dem Laugen wurden die Positionen der einzelnen Teilchen im Rasterelektronenmikroskop wieder angesteuert und die Aluminiumkonzentration gemessen. Dieser Vorgang wurde wiederholt, so daß für die verschiedenen Teilchen die Abnahme der Aluminiumkonzentration als Funktion der Laugungszeit aufgenommen werden konnte.

Bei der Katalysatorpräparation zur Untersuchung im Transmissionselektronenmikroskop wurden 2 g des Legierungspulvers mit einer Teilchengröße kleiner  $32\text{ }\mu\text{m}$  in 200 ml Natronlauge (10 Gew.% NaOH) bei Raumtemperatur gegeben und eine definierte Zeit gelaugt. Nach Dekantation der Lauge wurde das Pulver zweimal mit frischer Natronlauge (20 Gew.% NaOH) gewaschen, um restliches Aluminat zu entfernen. Das weitere Waschen erfolgte mit destilliertem Wasser. Schließlich wurde die Probe unter Ethanol gelagert.

Laugungsversuche an Legierungspulvern in größerem Maßstab wurden bei der Firma Degussa-Hüls AG, Hanau-Wolfgang, durchgeführt. Es wurde 2,6 l Natronlauge (20 Gew.% NaOH) bei Raumtemperatur in einem 10 Liter Edelstahlbehälter vorgelegt und über eine Rüttelmaschine 300 g Legierungspulver zugegeben. Gleichzeitig wurde mit einem elektrischen Rührer die Natronlauge gerührt. Das Legierungspulver wurde auf eine Teilchengröße kleiner  $32\text{ }\mu\text{m}$  gesiebt, um starke Teilchengrößeneffekte auszuschließen. Da das Laugen von Nickel-Aluminiumlegierungen eine exotherme Reaktion ist, besteht beim Eintrag der Legierung die Gefahr des Überkochens. Daher konnte die Legierung nur langsam zur Lauge zugeführt werden und der Eintragsvorgang dauerte zum Teil bis zu 9 Minuten. Die Temperatur stieg während der Zugabe der Legierungen bis auf  $110^\circ\text{C}$  an.

Nachdem die gesamte Legierung eingetragen wurde, sank die Temperatur; zum Aufrechterhalten einer bestimmten Laugentemperatur wurde eine elektrische Heizregelung an das System angeschlossen, die eine angewählte Temperatur einstellt. Zur Probenentnahme während des Laugens wurde der Rührvorgang unterbrochen und Katalysatorpulver mit einem Löffel entnommen. Außerdem wurde Aluminatlauge entnommen. Am Ende des Laugens wurde die überschüssige Natronlauge dekantiert. Die entnommenen Proben wurden zunächst zweimal mit frischer Natronlauge (20 Gew.% NaOH) gewaschen, um restliches Aluminat zu entfernen. Das weitere Waschen erfolgte mit destilliertem Wasser auf einen pH-Wert von etwa 9. Schließlich wurden die Proben unter destilliertem Wasser gelagert.

### 3.3 Mikroskopie

Lichtmikroskopische Untersuchungen wurden mit den Mikroskopen BH2-UMA der Firma Olympus, Tokio, und OPTIPHOT-2 der Firma Nikon, Tokio, durchgeführt. Die Volumenanteile und die Grenzflächendichte der intermetallischen Phase  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  in der Ausgangslegierung wurde in-situ unter dem Lichtmikroskop mittels rechnergestützter quantitativer Gefügeanalyse nach Exner und Hougardy (1986) gemessen. Es wurde das System QUANTIMET der Firma Leica, Bensheim, verwendet.

Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen wurden an dem Gerät DSM 962 der Firma Zeiss, Oberkochen, durchgeführt. Es wurden Aufnahmen im Sekundärelektronen- und im Rückstreuелеktronenkontrast angefertigt. Zur Elementanalyse wurde die am Gerät integrierte energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) benutzt. Bei der Untersuchung von metallographisch präparierten Proben war es nötig, die Proben an dem Gerät SPUTTER COATER S150B der Firma Edwards mit 20-30 nm Gold zu besputtern, um Aufladungen der Probe zu vermeiden.

Die aktiven Katalysatorproben wurde im Elektronenmikroskop CM20UT der Firma Philips bei einer Beschleunigungsspannung von 200 keV untersucht. Für die Präparation wurde das Katalysatorpulver in Ethanol dispergiert und für fünf Minuten in ein Ultraschallbad gestellt. Anschließend wurde ein Tropfen der Dispersion auf eine Kohlenstoffträgerfolie gegeben, die anschließend schnell in die Schleuse des Mikroskops eingebaut und evakuiert wurde.

Die Transmissionselektronenmikroskopie gibt Auskunft über sehr kleine Ausschnitte einer Probe. Um eine integrale Information über die gesamte Probe zu bekommen, wurde Röntgenbeugung eingesetzt.

### 3.4 Röntgenbeugung und Rietveldmethode

Die Ausgangslegierungen, die aktiven Katalysatoren und die deaktivierten getrockneten Katalysatoren wurden mit Röntgenbeugung an Zweikreispulverdiffraktometern (STOE-STADI-P) in Transmissionsgeometrie untersucht. Die pulverförmigen Legierungen und getrockneten, deaktivierten Katalysatoren wurden zur Messung auf einer röntgenamorphen Acetatfolie in einem Rotationshalter fixiert, die feucht zu haltenden aktiven Katalysatoren wurden in einer Glaskapillare auf einem Goniometerkopf gemessen. Die Glaskapillare wurde durch Abschmelzen der Spitze verschlossen. Als Detektor wurden ein kleiner bzw. ein großer ortsempfindlicher Detektor (PSD - Position Sensitive Detector) verwendet. Der kleine PSD besitzt einen Öffnungswinkel von  $6^\circ$  (Winkelauflösung  $0,08^\circ$ ), der große PSD einen Öffnungswinkel von  $40^\circ$  (Winkelauflösung  $0,15^\circ$ ). Röntgendiffraktogramme wurden mit  $\text{CuK}\alpha_1$ - Strahlung ( $\lambda = 0,154056 \text{ nm}$ ) und  $\text{CoK}\alpha_1$ - Strahlung ( $\lambda = 0,178892 \text{ nm}$ ) aufgenommen. Die Identifizierung der Phasen wurde nach den Standards der ICCD vorgenommen. Aus den Halbwertsbreiten der Nickelreflexe wurde die Nickelkristallitgröße mit nachfolgender Formel (Scherrer, 1918) bestimmt.

$$\text{Kristallitgröße:} \quad D = \frac{180 \cdot \lambda}{\pi \cdot b} \cdot \frac{1}{\cos \theta}$$

mit:  $\lambda$ : Wellenlänge der Röntgenstrahlung

$\theta$ : Beugungswinkel

$b$ : Linienbreite in Höhe der Maximalintensität

Die quantitative Auswertung der Diffraktogramme erfolgte mit Hilfe der Strukturverfeinerung nach Rietveld (1967). Die Rietveld-Verfeinerung wurde mit dem

Programm FULLPROF durchgeführt. Bei der Strukturbestimmung aus Beugungsdaten nach der Rietveldmethode wird ausgehend von einem angenommenen Strukturmodell mit einem Least-Squares-Algorithmus (Methode der kleinsten Fehlerquadrate) dem gemessenen Pulverdiffraktogramm ein theoretisch berechnetes Diffraktogramm angepaßt. Raumgruppe und Symmetrioperationen der Kristallstruktur werden vorgegeben. Als Startparameter dienen die unter vergleichbaren Meßbedingungen an Standardproben bestimmten Profilparameter, Gitterkonstanten aus einem Indizierungsvorschlag und aus anderen Verbindungen entnommene Atomkoordinaten. Die Differenz aus dem gemessenen und dem simulierten Pulverdiffraktogramm wird berechnet. Die erhaltenen verfeinerten Struktur- und Profilparameter werden als neue Startparameter in die zu minimierende Funktion des Least-Squares-Algorithmus eingesetzt. Nach einem Verfeinerungszyklus wird der Profil-R-Wert  $R_p$  zur Beurteilung der Güte der berechneten Profilkurve ermittelt:

$$\text{Profil-R-Wert:} \quad R_p = \frac{\sum_i |Y_{io} - Y_{ic}|}{\sum_i Y_{io}}$$

mit:  $Y_{io}$ : gemessene Intensität am Datenpunkt  $i$

$Y_{ic}$ : berechnete Intensität am Datenpunkt  $i$

Aus der Verfeinerung der Strukturparameter wird u.a. die Gitterkonstante und der Skalenfaktor der verfeinerten Struktur erhalten. Die Skalenfaktoren der verschiedenen Strukturen werden mit deren Atomgewicht, Elementarzellenvolumen und der Anzahl der Atome pro Elementarzelle multipliziert. Das Verhältnis der Produkte für die einzelnen Strukturen ergibt ein Maß für deren Gewichtsanteil in der Probe.

### 3.5 Aktivitätsmessungen

Als Maß für die Aktivität der Katalysatoren wurde der Wasserstoffverbrauch während der Hydrierung von Nitrobenzol bestimmt. Die Hydrierung erfolgte bei einem Wasserstoffüberdruck von 10 mbar in Ethanol. Zur Probenvorbereitung wurde das feuchte

Katalysatorpulver mit Filterpapier angetrocknet. Zwei Gramm des Katalysators wurden abgewogen und dann mit 20 ml Ethanol übergossen. Die Katalysator-Ethanol-Mischung wurde über einen Zulauftrichter in den wasserstoffgespülten Reaktor gegeben. 10 ml Nitrobenzol und 80 ml Ethanol wurden zugegeben und der Reaktor verschlossen. Nachdem der Wasserstoffdurchfluß auf Null zurückgegangen war und sich ein Wasserstoffüberdruck von 10 mbar aufgebaut hatte, wurde der Rührer auf eine Umdrehungszahl von 2000 U/min gebracht. Die Messung des Wasserstoffverbrauchs begann nach einer Minute Vorlaufzeit der Reaktion. Die spezifische Hydrieraktivität wurde aus dem Gesamtwasserstoffverbrauch in zehn Minuten nach folgender Gleichung berechnet:

$$A = \frac{V}{t \times W} \text{ [ml min}^{-1} \text{ g}^{-1}\text{]}$$

mit  $A$  = spezifische Aktivität [ml H<sub>2</sub>/min g]

$V$  = H<sub>2</sub>-Verbrauch [ml]

$t$  = Meßzeit [min]

$W$  = Katalysatoreinwaage [g] (Trockengewicht)

Das Trockengewicht wurde aus der Einwaage des feuchten Katalysators durch Multiplikation mit einem empirisch bestimmten Korrekturfaktor von 1,5 ermittelt. Die Testapparatur wurde vor den Messungen mit einem Standardkatalysator geeicht.

### 3.6 Titrimetrische Analyse der Aluminatlauge

Die Aluminiumkonzentration der Aluminatlauge wurde durch acidimetrische und komplexometrische Titration bestimmt.

Zunächst wurde die Natriumkonzentration der Lauge durch acidimetrische Titration mit Salzsäure (HCl 0,5 N) bestimmt. Etwa ein Gramm der Aluminatlauge wurde mit destilliertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt, mit Phenolphthalein-Indikatorlösung versetzt

und bis zum Umschlagspunkt mit der Säure titriert. Der Natriumgehalt wurde aus der verbrauchten Menge an Säure berechnet.

Anschließend wurde der Aluminiumgehalt durch komplexometrische Titration mit Zinksulfatlösung bestimmt. Die Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert und mit Titriplex-III®-Lösung (Merck, Darmstadt) versetzt. Nachdem die Lösung erhitzt und wieder abgekühlt wurde, wurde sie mit einer Eisessig-Natriumacetat-Pufferlösung auf pH 5-6 eingestellt. Die Titriplex-III®-Lösung bildet mit dem vorhandenen Aluminium Chelatkomplexe. Nach Zugabe des Indikators Xylenorange wurde mit Zinksulfatlösung die überschüssige Menge an Titriplex-III®-Lösung titriert. Der Aluminiumgehalt wurde aus der verbrauchten Menge an Zinksulfatlösung rückgerechnet.

### **3.7 Optische Emissionsspektroskopie**

Die optische Emissionsspektroskopie wurde eingesetzt, um zu untersuchen, wieviel Nickel aus der Nickel-Aluminium-Ausgangslegierung sich in Natronlauge löst. Die Messungen wurden am induktiv gekoppelten Plasmaspektrometer PLASMA 1000 der Firma Perkin Elmer durchgeführt. Es wurden 2 g der Legierung 53G 30 Minuten in Natronlauge (10 Gew.%) bei Raumtemperatur gelaugt. Die Aluminatlauge wurde abfiltriert und mit Salzsäure (30 Gew.% HCl) angesäuert. Anschließend wurde die Konzentration von Nickel und Aluminium bestimmt. Zur Kalibrierung wurde mit Referenzproben eine Eichgerade aufgenommen. Um die Ergebnisse zu überprüfen, wurde eine Probe nach dem Standardadditionsverfahren untersucht. Dazu wurde die Probenlösung mit einer definierten Menge von gelöstem Nickel aufgestockt und die Nickelkonzentration erneut gemessen. Eventuelle Signalbeeinflussungen durch die Matrix können so kontrolliert werden.

### **3.8 Bestimmung der inneren Oberfläche**

Stickstoffadsorptionsmessungen nach Brunauer, Emmett und Teller (BET) wurden an Katalysatoren an dem Gerät AUTOSORB-3B der Firma Quantachrome durchgeführt. Zur Stickstoffadsorption an den aktiven Nickelkatalysatoren wurde das Nickelpulver in feuchtem Zustand in die Apparatur eingebaut und anschließend unter Vakuum getrocknet. Zunächst wurde eine Stunde bei Raumtemperatur evakuiert, anschließend 60 Stunden bei

einer Temperatur von 130°C. Röntgenuntersuchungen an den untersuchten Nickelpulvern nach der Stickstoffadsorption zeigten, daß das Nickel während der Evakuierung nicht oxidierte. Getrocknete, deaktivierte Nickelpulver benötigten keine langen Evakuierungszeiten. Sie wurden bei einer Temperatur von 120°C bis zu einem Enddruck kleiner 0,1 mbar ausgegast, um bereits adsorbierte Spezies von der Oberfläche zu entfernen. Es wurden 5-Punkt-BET-Messungen durchgeführt. Die Oberfläche wurde aus den Daten mit dem geräteinternen Programm berechnet.

## 4. Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Ausgangslegierungen charakterisiert. Das Laugungsverhalten verschiedener Legierungen wird beschrieben und es werden wichtige Ergebnisse zum Laugungsmechanismus vorgestellt.

### 4.1 Phasenbildung und Mikrostruktur der Ausgangslegierungen

Die verwendeten Legierungen bestehen aus  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ ,  $\text{NiAl}_3$  und  $\text{Al-NiAl}_3$ -Eutektikum. Gemäß dem Phasendiagramm (Abbildung 4.1) bilden sich im Konzentrationsbereich von 25-40 At.% (42-60 Gew.%) Nickel während des Abkühlens aus der Schmelze zuerst Kristalle der  $\text{NiAl}$ -Phase. Diese reagieren bei weiterer Abkühlung des Systems peritektisch mit der Schmelze vollständig zu  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ . Die  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ -Phase reagiert dann bei Erreichen der Temperatur von  $854^\circ\text{C}$  peritektisch mit der restlichen Schmelze zu  $\text{NiAl}_3$ .

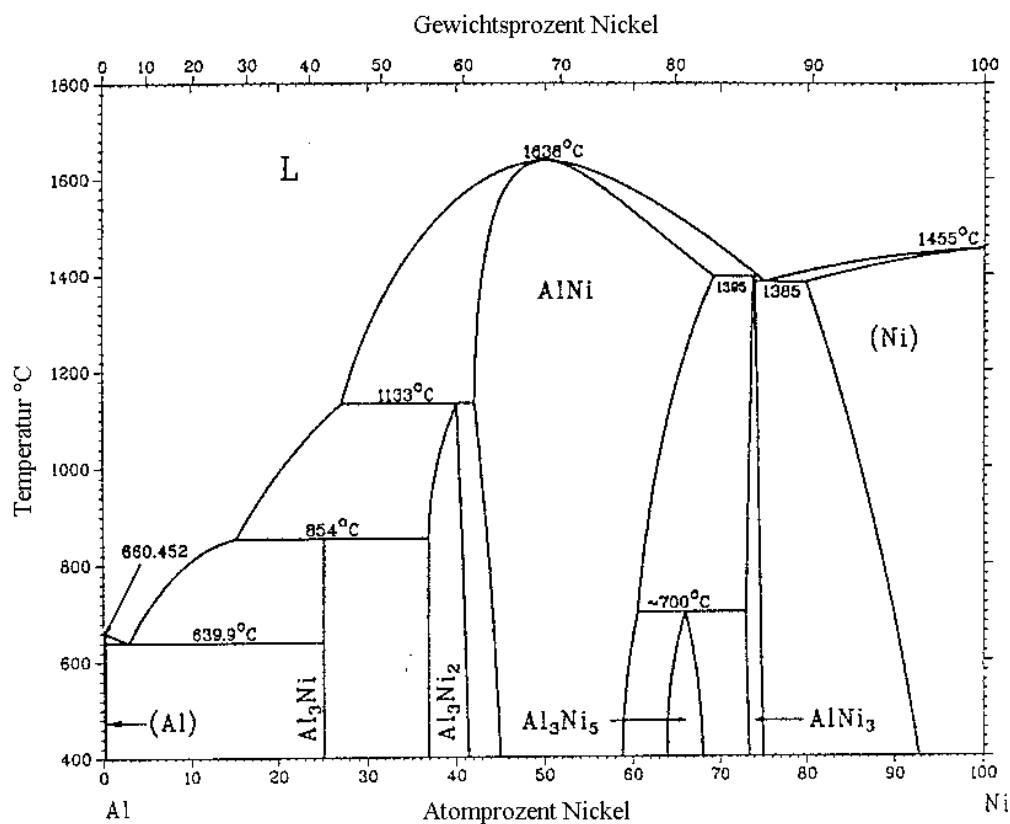


Abbildung 4.1: Phasendiagramm Nickel-Aluminium nach Massalski (1996)



Bei realen Abkühlbedingungen führt die Erstarrung nicht zum Gleichgewicht. Die Bildung der NiAl-Phase wird durch Unterkühlung unterdrückt, so daß sich primär  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ -Kristallite bilden, die bei weiterer Abkühlung im Randbereich peritektisch mit der Schmelze zu  $\text{NiAl}_3$  reagieren. Die peritektische Reaktion erfolgt nicht vollständig und die unterkühlte Schmelze erstarrt bei der eutektischen Temperatur zu  $\text{NiAl}_3$  und Aluminium. Das Eutektikum ist entartet, da die eutektische  $\text{NiAl}_3$ -Phase an das peritektisch erstarrte  $\text{NiAl}_3$  ankristallisiert. Es tritt als dritte Phase ein Aluminiummischkristall mit geringen Anteilen an gelöstem Nickel auf (Abbildung 4.2).

In den untersuchten Legierungen erstarrt die  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ -Phase dendritisch. Bei der gegossenen Legierung sind die Dendriten grob, so daß die typische tannenbaumförmige Struktur bei den aufgenommenen Vergrößerungen nicht klar zu erkennen ist (Abbildung 4.2). Nach dem Mahlen ist die dendritische Struktur nicht mehr zu erkennen (Abbildung 4.3). Bei den verdüsten Legierungen sind die Dendriten kleiner und innerhalb der einzelnen Teilchen gut zu sehen (siehe Abbildungen 4.4 und 4.5). Die Pulverteilchen können je nach Legierung bis zu 200  $\mu\text{m}$  groß sein. Die stickstoffverdüsten Teilchen haben Kugelform, die wasserverdüsten Teilchen sind unregelmäßig und weisen Poren auf.

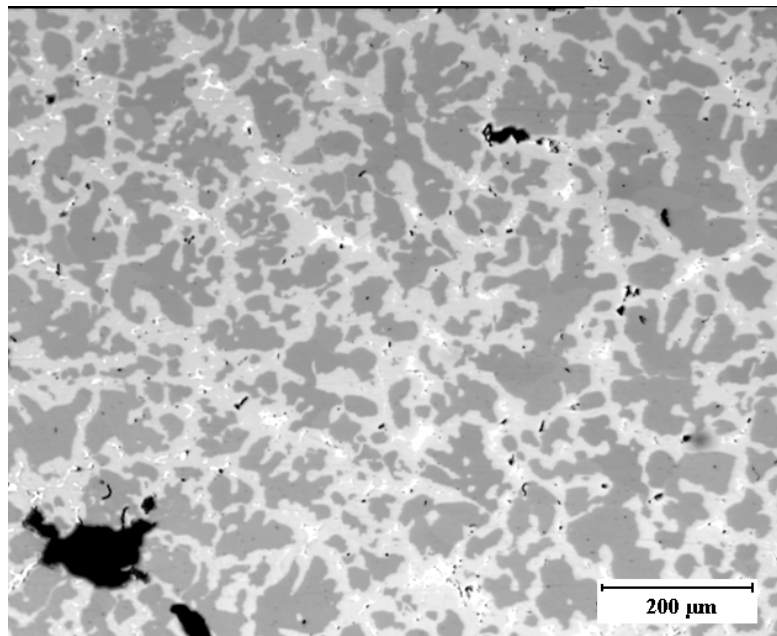


Abbildung 4.2: Legierung 53, lichtmikroskopische Aufnahme:  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  (dunkelgrau),  $\text{NiAl}_3$  (hellgrau),  $\text{Al-NiAl}_3$ -Eutektikum (weiß), Poren (schwarz)

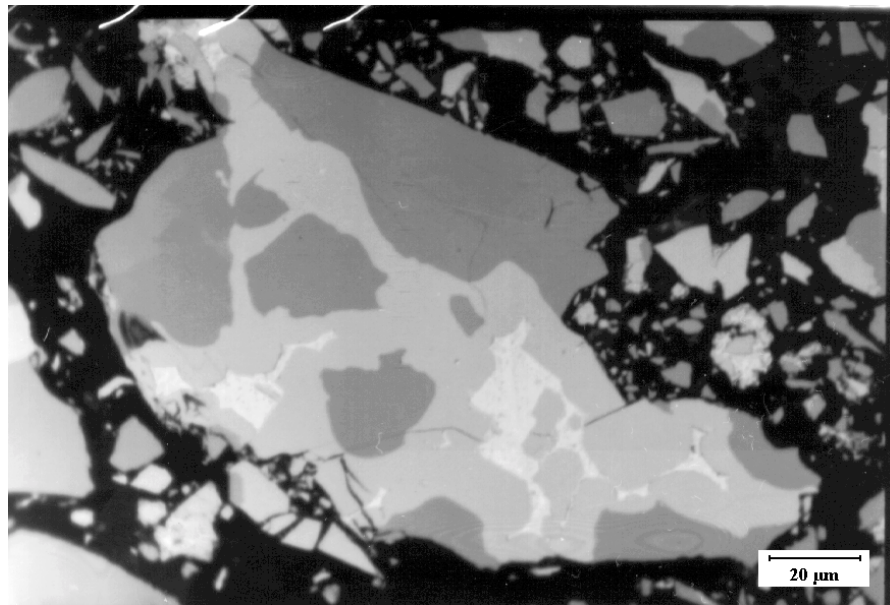


Abbildung 4.3: Legierung 53G, lichtmikroskopische Aufnahme :  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  (dunkelgrau),  $\text{NiAl}_3$  (hellgrau),  $\text{Al-NiAl}_3$ -Eutektikum (weiß), Einbettmasse (schwarz)

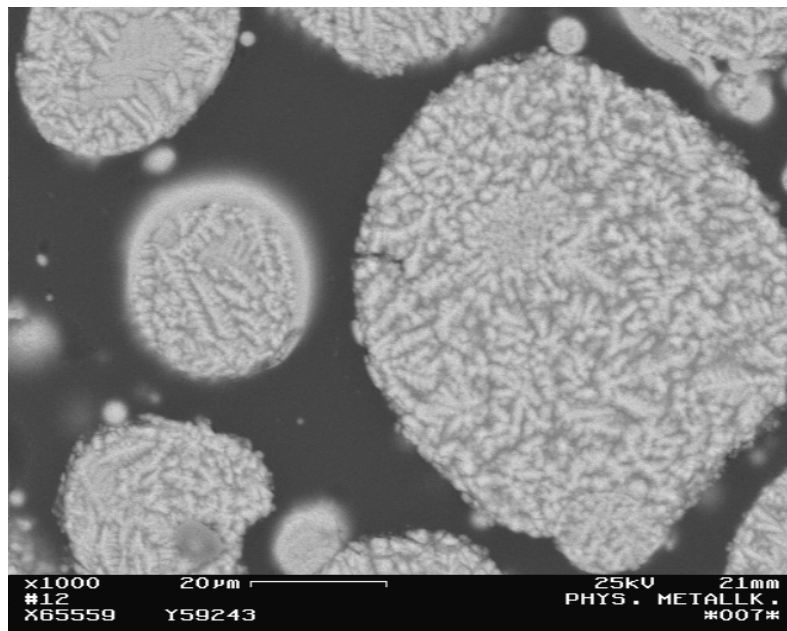


Abbildung 4.4: Legierung 40S, REM-Aufnahme, Rückstreuelektronenkontrast:  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  (hellgrau),  $\text{NiAl}_3$  (dunkelgrau), Einbettmasse (schwarz)

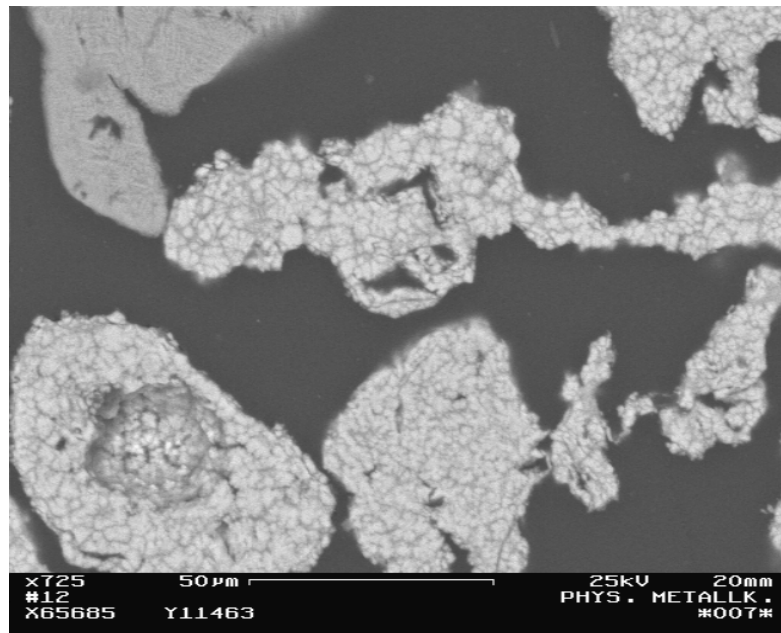


Abbildung 4.5: Legierung 50W, REM-Aufnahme, Rückstreuelektronenkontrast:  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  (hellgrau),  $\text{NiAl}_3$  (dunkelgrau), Einbettmasse (schwarz)

Die gegossenen Legierungen zeigen im  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ -Volumenanteil relativ große Schwankungen von bis zu 10 Vol.%, je nach Lage der Probe am Rand oder in der Mitte des Gußbarrens. Der Grund dafür sind die inhomogenen Abkühlungsbedingungen: Der Rand kühlt schneller ab als der Bereich in der Mitte. Langsame Abkühlungsgeschwindigkeiten führen zu einem höheren Anteil an  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  und weniger  $\text{NiAl}_3$  bzw.  $\text{Al-NiAl}_3$ -Eutektikum. So besteht eine besonders langsam abgekühlte Probe der Legierung 53 aus bis zu 80 Vol.%  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ -Phase, während die normal abgekühlte Legierung nur 60 Vol.%  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ -Phase enthält.

Bei Legierungen, an denen sowohl im gegossenen Zustand als auch im gemahlenen Zustand eine quantitative Gefügeanalyse durchgeführt wurde, ist das Ergebnis des gegossenen Zustandes genauer. Zum einen ist der gemessene Umfang der  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ -Phase, der zur Berechnung der Grenzflächendichte benötigt wird, bei pulverförmigen Legierungen größer, da durch das Mahlen neue Oberflächen entstanden sind. Zum anderen werden besonders kleine Teilchen vernachlässigt.

Die quantitative Gefügeauswertung ist in gewissen Grenzen subjektiv, da in der Bildanalyse dem Programm Grenzwerte für die verschiedenen Graustufen der Gefügebestandteile vorgegeben werden müssen. Der subjektive systematische Fehler wurde abgeschätzt, indem für ein Bild Auswertungen mit extremen Grauwertgrenzen vorgenommen wurden und mit der normalen Auswertung verglichen wurde. Der so

abgeschätzte maximale Fehler beträgt 10%. In Tabelle 4.1 sind der Volumenanteil der  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ -Phase mit der rechnerisch ermittelten Standardabweichung des Mittelwerts und die Grenzflächendichte in  $\mu\text{m}^{-1}$  (entspricht  $\text{m}^2/\text{cm}^3$ ) angegeben.

In Abbildung 4.6 ist exemplarisch das Röntgendiffraktogramm der Legierung 53G dargestellt. Aus der Rietveld-Verfeinerung dieses Diffraktogramms (Abbildung 4.7) ergibt sich ein Anteil der  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ -Phase von etwa 70 Gew.%, das entspricht etwa 63 Vol.%. Das Ergebnis der quantitativen Gefügeanalyse stimmt mit dem aus dem Röntgendiffraktogramm ermittelten Wert überein.

Bei den untersuchten Nickel-Aluminium-Chrom-Eisenlegierungen wurden keine chrom- oder eisenreichen Phasen gefunden. Die zudosierten Mengen der Elemente entsprechen in der Summe bis zu 2 At.% und sind in den Nickel-Aluminiumphasen gelöst.

Bezeichnung	Volumenanteil $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ [Vol.%]	Grenzflächendichte $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ [ $\mu\text{m}^{-1}$ ]
53	$60 \pm 5$	0,14
53G	$80 \pm 2$	0,2
40S	$44 \pm 5$	4
50S	$55 \pm 5$	2
50W	$60 \pm 5$	3
50GD1	$68 \pm 4$	0,5
50GD2	$64 \pm 4$	0,5
40WD	$40 \pm 5$	4,2
40SD	$35 \pm 2$	3
40D	$20 \pm 4$	0,5
40GD	$11 \pm 4$	2

Tabelle 4.1: Ergebnisse der quantitativen Gefügeanalyse der Legierungen

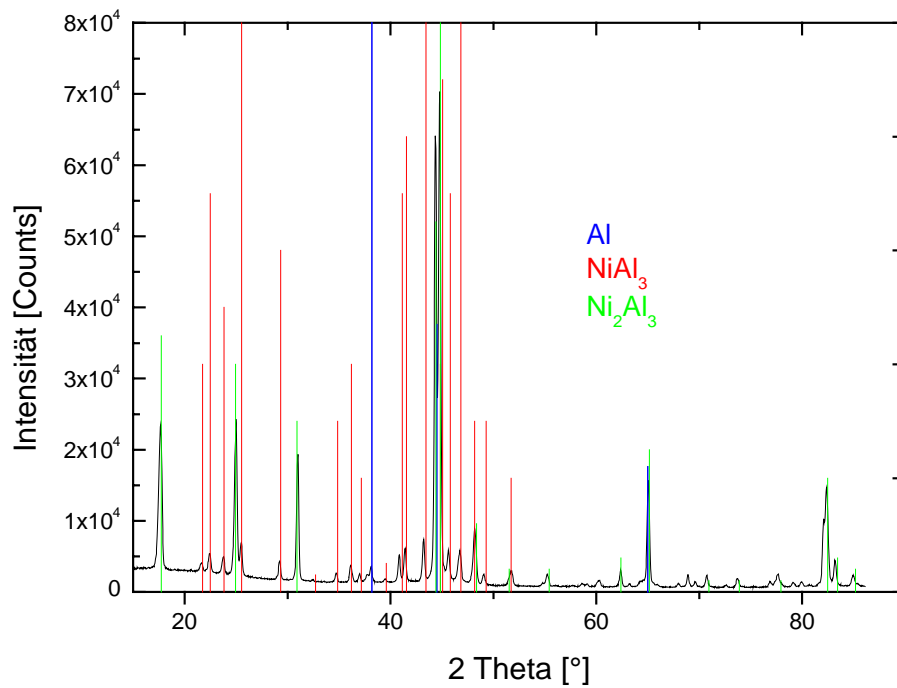


Abbildung 4.6: Röntgendiffraktogramm der Legierung 53G

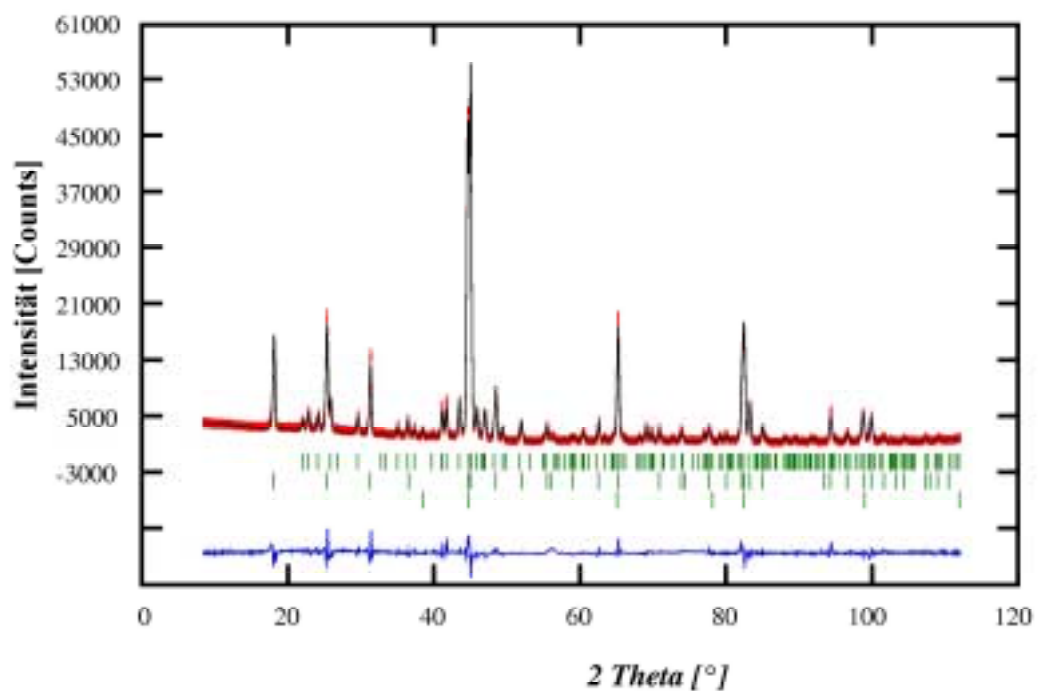


Abbildung 4.7: Rietveld-Verfeinerung der Legierung 53G, von oben nach unten: gemessenes bzw. berechnetes Diffraktogramm, Reflexe der Phasen  $\text{NiAl}_3$ ,  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  und Al, Differenz von gemessenen und berechneten Werten

## 4.2 Laugungsverhalten einphasiger Legierungen

Das Laugungsverhalten der Legierungen wird anhand der Abnahme der mit EDX gemessenen Aluminiumkonzentration beschrieben. Es zeigt sich, daß die verschiedenen Phasen in der Ausgangslegierung unterschiedlich schnell mit der Lauge reagieren. Am Anfang der Laugung reagieren das eutektische Aluminium und die  $\text{NiAl}_3$ -Phase. Die eutektischen Bestandteile werden aufgelöst, so daß Lücken in der Probe entstehen (Abbildung 4.8). Nach 10 Minuten ist kein eutektisches Aluminium mehr vorhanden. In der  $\text{NiAl}_3$ -Phase bilden sich durch den Laugungsangriff zunächst Risse (Abbildung 4.9). Die Aluminiumkonzentration im Bereich der  $\text{NiAl}_3$ -Phase nimmt mit zunehmender Laugungszeit schnell ab. Die  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ -Phase beginnt erst nach etwa 50 Minuten zu reagieren, es bilden sich ebenfalls Risse. Die Aluminiumkonzentration in den Bereichen der  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ -Phase nimmt von diesem Zeitpunkt kontinuierlich ab. Nach 9,5 Stunden Laugungszeit sind die ursprünglichen Phasen nicht mehr zu erkennen, die gesamte Probe ist rissig und hat viele Poren (Abbildung 4.10). Die mittlere Aluminiumkonzentration liegt dann bei etwa 8 Gew.% (15 At.%). In Abbildung 4.11 ist die Aluminiumkonzentration in den Bereichen der einzelnen Phasen der bei Raumtemperatur (RT) gelaugten Legierung 53 als Funktion der Laugungszeit dargestellt.

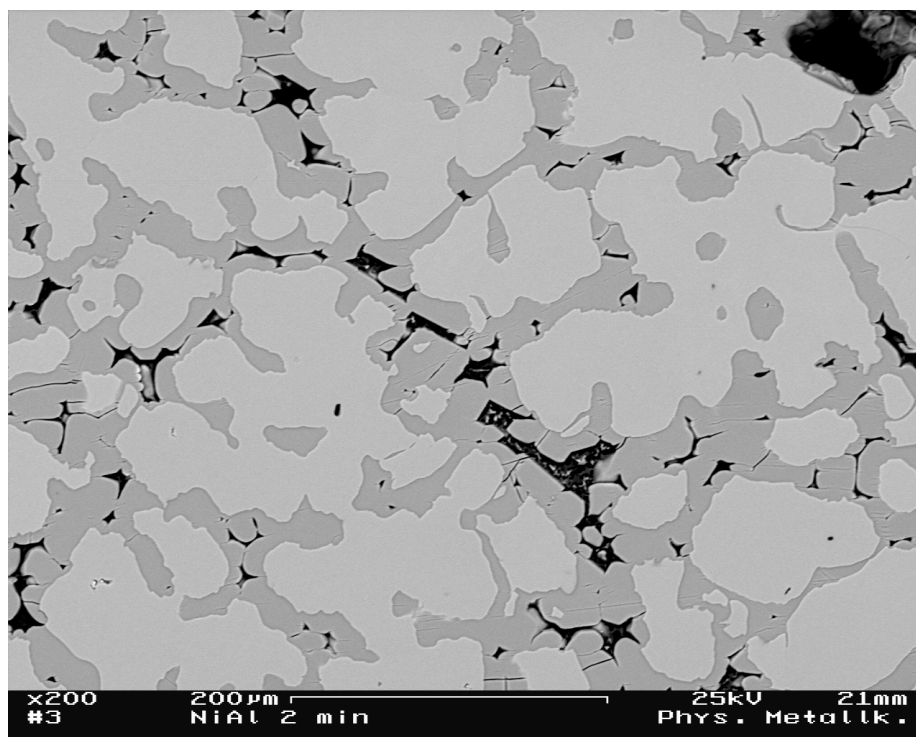


Abbildung 4.8: Legierung 53: 2 min gelaugt, REM-Aufnahme, Rückstreuelektronenkontrast



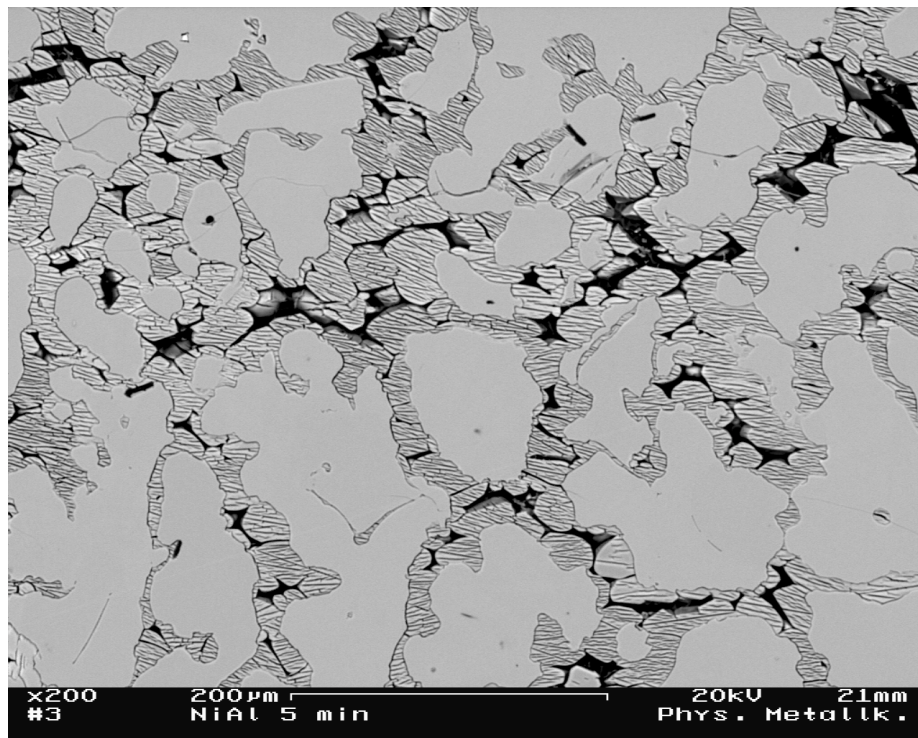


Abbildung 4.9: Legierung 53,: 5 min gelaugt, REM-Aufnahme, Rückstreuелектронен-контраст

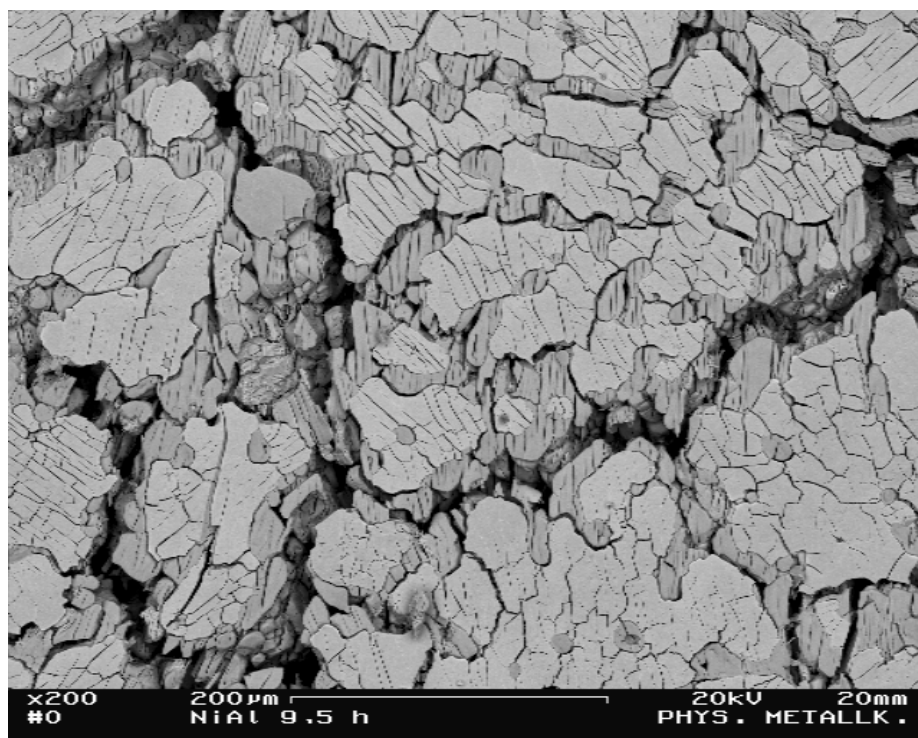


Abbildung 4.10: Legierung 53: 570 min (9,5 h) gelaugt, REM-Aufnahme, Rückstreuелектроненконтраст

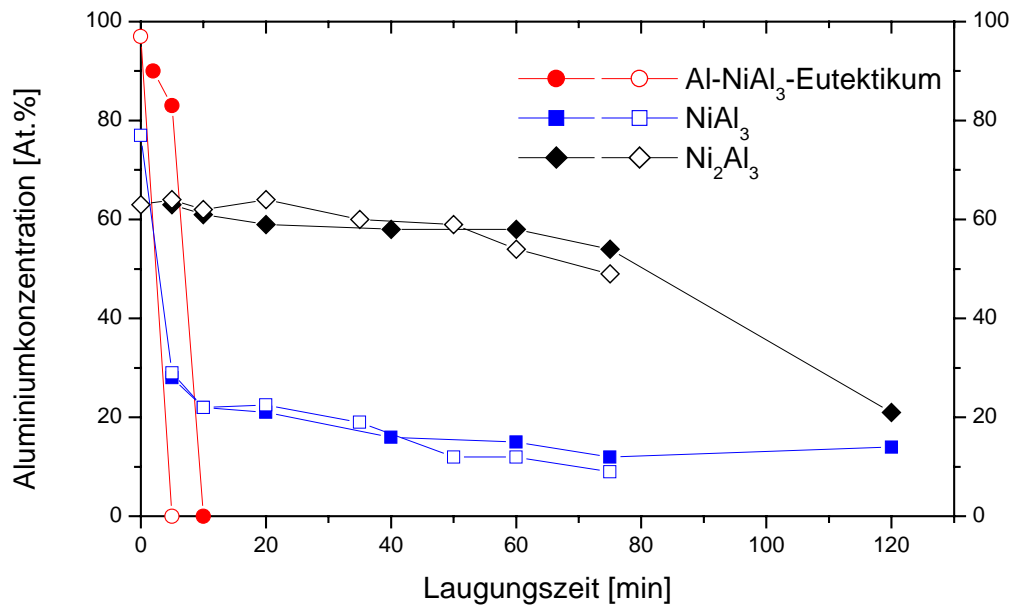


Abbildung 4.11: Abnahme der Aluminiumkonzentration in den Bereichen der ursprünglichen Phasen (RT, Natronlauge (20 Gew.% NaOH); geschlossene und offene Symbole: Reproduzierbarkeit von zwei unter gleichen Bedingungen durchgeführten Versuchen)

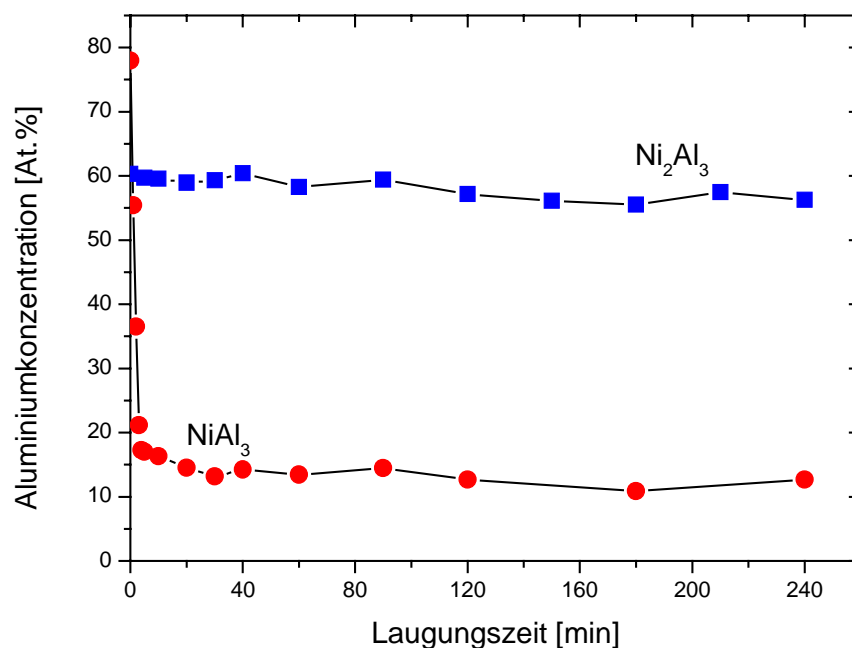


Abbildung 4.12: Aluminiumkonzentration der Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>- und NiAl<sub>3</sub>-Phase als Funktion der Laugungszeit (RT, Natronlauge (20 Gew.% NaOH))



Das Laugungsverhalten der Phasen  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  und  $\text{NiAl}_3$  aus einphasigen Proben bei Raumtemperatur zeigt Abbildung 4.12. Die  $\text{NiAl}_3$ -Phase reagiert schnell mit der Lauge, während die  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ -Phase unter denselben Bedingungen nicht angegriffen wird.

Der Vergleich der Ergebnisse in Abbildung 4.11 und Abbildung 4.12 zeigt, daß die  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ -Phase in Anwesenheit der  $\text{NiAl}_3$ -Phase schneller angegriffen wird. Dieser unerwartete Befund wurde in einem weiteren Versuch überprüft. Die dazu verwendete Legierung der Zusammensetzung Ni59/Al41 Gew.% wurde im Labor hergestellt. Das Laugen erfolgte bei Raumtemperatur in Natronlauge (20 Gew.%).

Die Legierung besteht zum großen Teil aus  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ , nur am Rand der Probe liegen geringe Anteile von  $\text{NiAl}_3$  vor. In der Mitte der Probe, die nur aus  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ -Phase besteht, findet zunächst keine Reaktion statt. Im Randbereich hingegen reagiert die in geringen Mengen vorhandene  $\text{NiAl}_3$ -Phase. Im Randbereich beginnt auch das  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  zu reagieren. Die Probe wird daher langsam von außen nach innen angegriffen. Abbildung 4.13 zeigt eine Übersicht der Probe. Rechts ist der stärker angegriffene dunklere Randbereich zu erkennen. Die wenig angegriffene Probenmitte (links) erscheint hell.

Ein Laugungsversuch in heißer Natronlauge ( $T \sim 90^\circ\text{C}$ ) zeigt, daß die Laugung beschleunigt wird, d.h. daß die Aluminiumkonzentration der Probe schneller abnimmt als bei Raumtemperatur. Auch bei der höheren Temperatur reagiert die Probe am Rand stärker als in der Mitte (Abbildung 4.14). In den Bereichen, in denen die  $\text{NiAl}_3$ -Phase bereits gelaugt wird, reagiert die  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ -Phase früher.

Die Aluminiumkonzentration als Funktion der Laugungszeit zeigt Abbildung 4.15. Die Aluminiumkonzentration innerhalb der Bereiche der  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ -Phase ändert sich bei Raumtemperatur zunächst nicht, was mit den Ergebnissen in Abbildung 4.12 übereinstimmt. Erst nach 80 Minuten beginnt das  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  zu reagieren und die Aluminiumkonzentration sinkt. In heißer Natronlauge ist die Abnahme der Aluminiumkonzentration im Bereich der  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ -Phase schon nach 20 Minuten zu beobachten. Die Abnahme der Aluminiumkonzentration erfolgt bei höherer Temperatur schneller.

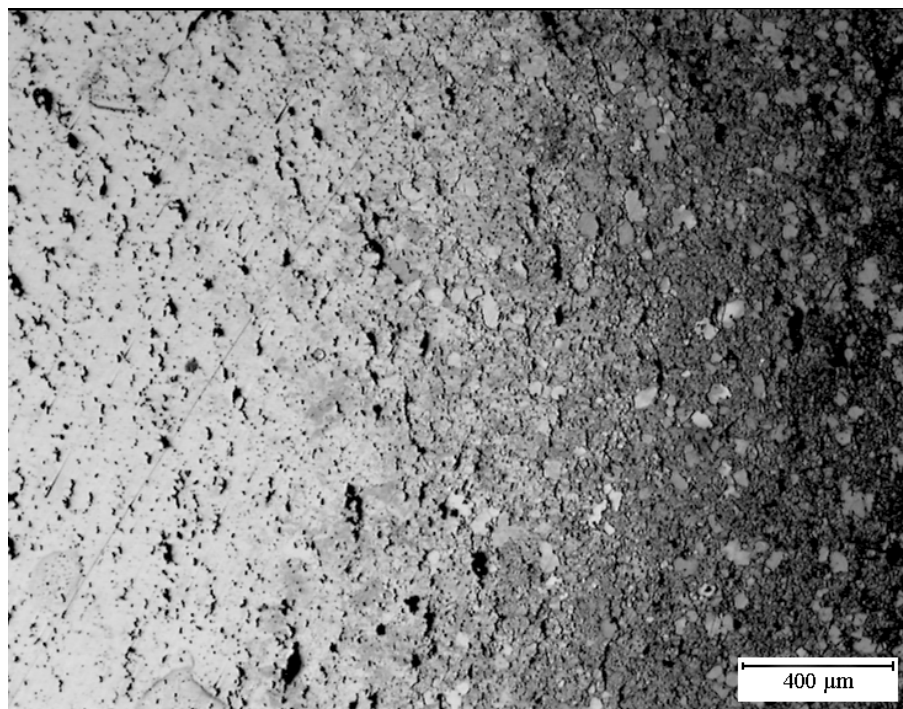


Abbildung 4.13: 100 min bei Raumtemperatur gelaugte Legierung, lichtmikroskopische Aufnahme

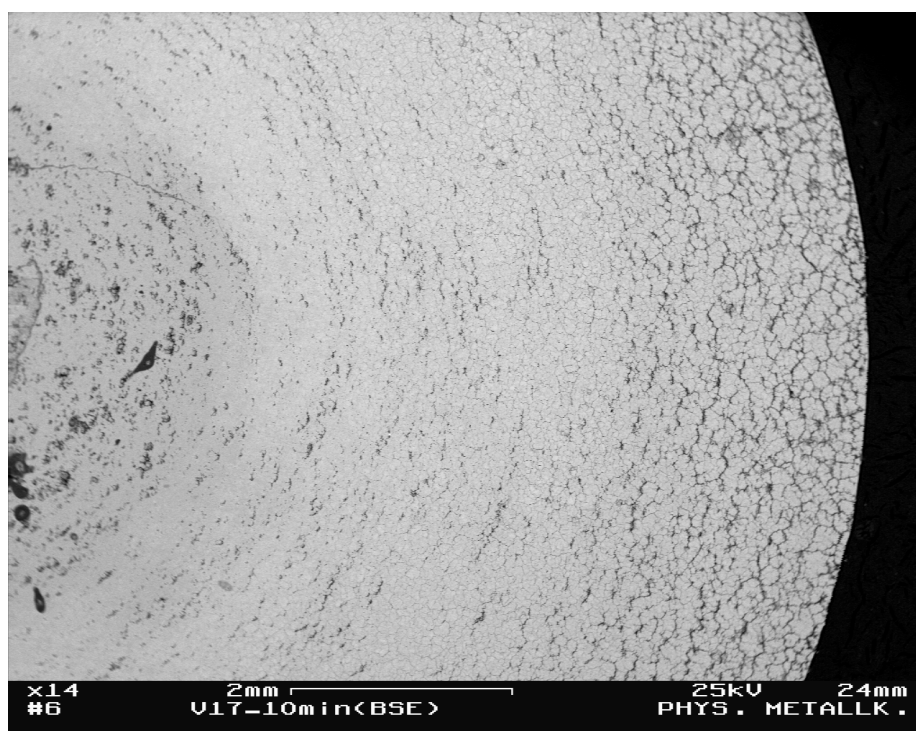


Abbildung 4.14: Übersicht über die 10 min in heißer NaOH gelaugte Legierung, REM-Aufnahme, Rückstreuelektronenkontrast